
Entwicklung einer Anlage zur thermischen Atomlagenabscheidung von nanoskaligen Metalloxiden auf poröse Substrate

**Development of a thermal atomic layer deposition setup for nanoscale metal oxide
depositions onto porous substrates**

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von Nicolas Benedikt Markus Sobel, M.Sc. aus Mainz

Tag der Einreichung: 28. Mai 2015, Tag der Prüfung: 14. Juli 2015

Darmstadt 2015 — D17

1. Gutachten: Prof. Dr. Christian Hess
2. Gutachten: Prof. Dr. Jörg Schneider
3. Gutachten: Prof. Dr. Kornelius Nielsch



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie
Eduard-Zintl-Institut für
Anorganische und Physikalische Chemie

Entwicklung einer Anlage zur thermischen Atomlagenabscheidung von nanoskaligen Metalloxiden auf poröse Substrate

Development of a thermal atomic layer deposition setup for nanoscale metal oxide depositions onto porous substrates

Genehmigte Dissertation von Nicolas Benedikt Markus Sobel, M.Sc. aus Mainz

1. Gutachten: Prof. Dr. Christian Hess
2. Gutachten: Prof. Dr. Jörg Schneider
3. Gutachten: Prof. Dr. Kornelius Nielsch

Tag der Einreichung: 28. Mai 2015

Tag der Prüfung: 14. Juli 2015

Darmstadt 2015 – D17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-46551

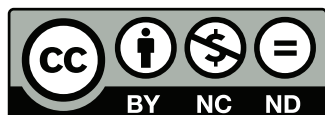
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/4655>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 17. Juli 2015

(N. Sobel)



Zusammenfassung

Atomic Layer Deposition (ALD) ist eine Methode zur Abscheidung dünner Schichten mit der Schichtdickenpräzision einer Monolage. Diese Arbeit hatte zum Ziel eine ALD-Laboranlage zur Beschichtung von planaren und porösen Substraten zu realisieren und im Anschluss Siliziumdioxid (SiO_2) und Titandioxid (TiO_2) auf verschiedene Systeme zu beschichten.

Die realisierte Anlage für einen thermischen ALD-Prozess zeichnet sich durch ein flexibles Steuerprogramm, sowie durch eine einfache Erweiter- und Wartbarkeit aus. Die maximale Abscheidetemperatur beträgt 120°C . Vorbereitet ist die Anlage zur Ansteuerung von sechs flüssigen oder gasförmigen Präkursoren.

Im Rahmen eines DFG-Projektes wurde die Anlage zur Abscheidung von SiO_2 auf poröse Ionenspur-geätzte Polycarbonat-Membranen genutzt. Diese zeichnen sich durch parallele, zylindrische Poren mit einem homogenen mittleren Durchmesser von $\geq 20\text{ nm}$ über die gesamte Membrandicke ($30\text{ }\mu\text{m}$) aus. Es konnte gezeigt werden, dass der angewandte Prozess mit den Präkursoren Titantrichlorid (TiCl_3) und Wasser (H_2O) bei 50°C eine homogene SiO_2 -Schicht innerhalb der Poren abschied. Katalysiert wurden die Reaktionen durch die Zugabe von Pyridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Die resultierenden Systeme wurden mit verschiedenen Methoden charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, dass keine chemische Bindung zwischen dem SiO_2 und der Polycarbonat-Membran ausgebildet wurde. Stattdessen kann entsprechend einem Literatur-Modell eine SiO_2 -Keimbildung im Bereich der Membranoberfläche angenommen werden, welche mit zunehmender Beschichtung eine homogene Schicht oberhalb der Oberfläche ausbildet. Nach Auflösung der organischen Membran konnten flexible Nanoröhren mit einem homogenen Außendurchmesser und einer Länge von $\approx 30\text{ }\mu\text{m}$ beobachtet werden.

Die Abscheidung auf SBA-15, einem mesoporösen Siliziumoxid mit einem Porendurchmesser von $\approx 5\text{ nm}$ und einer Oberfläche von $\approx 600\text{ m}^2/\text{g}$, zeigte die Ausbildung gestörter Si-H-Schwingungen. Die Signalintensität dieser Schwingungen stiegen mit zunehmender Schichtdicke an. Weiterhin wurde beobachtet, dass die Beschichtung verbrückte Silanol-Spezies ausbildete.

TiO_2 wurde mittels Titantrichlorid (TiCl_3) und H_2O auf planare Silizium-Wafer und SBA-15 abgeschieden und charakterisiert. Messungen ergaben die stöchiometrische Ausbildung von TiO_2 mit Verunreinigungen von Chlor, Stickstoff und Kohlenstoff (darunter Carbonate).

Eine deckende Monolage TiO_2 konnte aufgrund unzugänglicher Silanolgruppen nicht ausgebildet werden. Nach einem Zyklus nahm die spezifische Oberfläche durch Verschließung von Mikroporen um bis zu $\approx 1/4$ bei einem nahezu konstantem Durchmesser der Mesoporen ab.

Eine nachträgliche Kristallisation der amorphen TiO_2 -Schicht durch ein hydrothermales Verfahren bildete eine kristalline TiO_2 -Phase mit anataser Struktur aus. Der mittlere Kristallit-Durchmesser konnte auf $\approx 6,5\text{ nm}$ bestimmt werden. Jedoch wurde die Porenstruktur des SBA-15 zerstört und die spezifische Oberfläche sank auf $< 50\text{ m}^2/\text{g}$.

Das mit TiO_2 -beschichtete SBA-15 wurde mittels Verankerung eines Calix[4]arens, zur lokalen Verhinderung eines weiteren ALD-Schichtwachstums, modifiziert. Spektroskopische Untersuchungen an (TiO_2 -beschichteten) Substraten (Si-Wafer und SBA-15) zeigten, dass eine Verankerung des Moleküls auf einer SiO_2 -Oberfläche durch die angewandte Synthese nicht möglich war. Aufgrund eines Ladungstransfers zwischen TiO_2 und dem Gastmolekül zeigt das Material eine erhöhte Absorption bis $\approx 650\text{ nm}$.

Durch einen SiO_2 -ALD-Prozess auf dem modifizierten Material konnten Wände zwischen den Calix[4]aren-Molekülen abgeschieden werden. Die nachträgliche Entfernung des Gast-Moleküls erzeugte dadurch definierte Nanokavitäten mit einem Durchmesser von $\approx 2\text{ nm}$.

Die Grenzfläche beim Materialwechsel von SiO_2 zu TiO_2 wurde mittels XPS durch die Abscheidung alternierender Schichten untersucht. Durch die Ausbildung mehrerer Grenzflächen innerhalb der Informationstiefe der XP-Spektroskopie konnten Literaturergebnisse bestätigt und die Zuordnung einzelner Spezies im O 1s-Signal erweitert werden. Neben Si-O-Si- und Ti-O-Ti-Spezies konnte eine in der Literatur postulierte Si-O-Ti-Spezies, $1,4\text{ eV}$ blauverschoben zur Ti-O-Ti-Spezies, ermittelt werden.

Die Hydrophilie von Polycarbonat-Membranen wurde sowohl durch SiO₂- als auch TiO₂-Abscheidungen modifiziert. Kontaktwinkelmessungen zeigten auf, dass unbehandelte Membranen mit einem Kontaktwinkel von bis zu 117° durch Beschichtungen im Bereich von 10 nm (SiO₂) bzw. 5 nm (TiO₂) Dicke superhydrophile Benetzungseigenschaften ausbilden.

ALD zeichnet sich durch die Fähigkeit aus, Substrate mit einem hohen Aspektverhältnis und großer Oberfläche zu beschichten. Der Fokus dieser Arbeit lag auf der Beschichtung poröser Substrate, welche als Modellsystem oder Trägermaterial für katalytisch aktive Spezies dienen können.

Abstract

The atomic layer deposition (ALD) is a versatile method to deposit thin films with the precision of one monolayer. The goal of this thesis was the development of a lab scale thermal ALD setup for the deposition of SiO_2 and TiO_2 onto planar and porous substrates.

The realized setup is capable of handling up to six gaseous or liquid precursors and takes advantage of a flexible control software, good maintenance and upgrade ability. The maximum deposition temperature is 120 °C. The reaction chamber is equipped with a quartz-crystal microbalance (QCM) for process monitoring.

SiO_2 was deposited onto track etched polycarbonate (TEPC) membranes with parallel cylindrical pores. SiCl_4 and H_2O , both mixed with pyridine to catalyze the reaction, were applied to deposit a conformal film into the pores with a diameter < 20 nm. The XP and FTIR spectroscopy revealed the formation of SiO_2 . The data showed no bonding between the carbonate and the thin film. Thus, as a growth mechanism we suggest the formation of nucleus beneath the surface, according to the literature. With ongoing deposition, a homogeneous film was deposited. SAXS measurements showed that the pores were homogeneously coated without pore blocking. The extracted growth rate was estimated to be ca. 0.17 nm/cycle. TEM measurements after dissolution of the coated membrane revealed flexible tubes of membrane thickness length ($\approx 30 \mu\text{m}$) with a homogeneous inner diameter.

The deposition onto SBA-15, a mesoporous silica with a mean pore diameter of ≈ 5 nm and a specific surface area of $\approx 600 \text{ m}^2/\text{g}$, indicated the formation of perturbed Si-H species based on FTIR spectra.

TiCl_4 and H_2O were used to deposit TiO_2 onto planar Si wafers and SBA-15. Ellipsometric measurements with Si wafer showed a reduced growth rate ($\approx 0.018 \text{ nm/cycle}$) beneath 1 nm TiO_2 film thickness. The deposition rate increased to $\approx 0.04 \text{ nm/cycle}$ with ongoing deposition. The XP spectroscopy revealed a stoichiometric TiO_2 film for more than 25 cycles with growing impurities of chlorine, nitrogen and hydrocarbons (including carbonates).

FTIR detected remaining silanols at SBA-15 after the deposition of one cycle TiO_2 . This implies that not all silanols are accessible by the used precursors and that no complete monolayer was formed. Using N_2 sorption, the loss of $\approx 1/4$ of the specific surface area at constant mean pore diameter was calculated. This suggests, that the ALD process blocks non detected micropores. The shape of the isotherms indicated still intact the mesoporous structure of SBA-15.

To form crystal phase TiO_2 , the deposited SBA-15 samples were hydrothermally treated. XRD shows the formation of a crystal phase (type anatase) with a mean crystal diameter of ≈ 6.5 nm. The specific surface area measured by N_2 sorption after treatment was lowered to $< 50 \text{ m}^2/\text{g}$ due to cracking of the porous structure.

TiO_2 deposited SBA-15 and Si wafers were used to anchor calix[4]arenes to block the ALD deposition locally. The spectroscopy characterization revealed no anchoring onto a pure silica. An enhanced absorbance up to 650 nm based on a charge-transfer between the aromatic calix[4]arene and the TiO_2 thin film was measured by UV-Vis spectroscopy. A thermogravimetric analysis (TGA) in synthetic air revealed a loading up to $\approx 6 \text{ wt-\%}$ calix[4]arene.

Further deposited SiO_2 was applied to build walls between the guest molecules after the anchoring. Characteristic calix[4]arene signals were still detected by FTIR, combined with increased silanols absorption bands. TGA and N_2 sorption showed no pore pore blocking.

To investigate the interface of SiO_2 and TiO_2 , alternating depositions on Si wafers were conducted. The XPS measurements revealed the same binding energy shifts for the Ti 2p and Si 2s signals, and allowed the deconvolution of the O 1s signal. In addition to the Si-O-Si and Ti-O-Ti species, a third species – blue shifted by 1.4 eV with respect to the TiO_2 species – was detected as assumed by literature.

The influence of SiO_2 and TiO_2 ALD depositions on the wettability of water to polycarbonate membranes was investigated by contact angle measurements. The hydrophobicity of the membrane surface (contact angle 117 °) was reduced to nearly 0 ° due to the deposition of less than 10 nm (SiO_2) and less than 5 nm (TiO_2).

Publikationen

High Aspect Ratio Nanotubes fabricated by Ion-Track Technology and Atomic Layer Deposition

A. Spende, I. Alber, N. Sobel, C. Hess, M. Lukas, B. Stühn, R. Zierold, J.M. Montero-Moreno, K. Nielsch, C. Trautmann, und M.E. Toimil-Molares in GSI Scientific Report 2013.

Conformal SiO₂ coating of sub-100 nm diameter channels of polycarbonate etched ion-track channels by atomic layer deposition

N. Sobel, C. Hess, M. Lukas, A. Spende, B. Stühn, M. E. Toimil-Molares und C. Trautmann in Beilstein J. Nanotechnol. 2015, 6, 472–479.

Nano-laminating of SiO₂ and TiO₂: Atomic layer deposition as a tool to gain new insight into interfaces

N. Sobel und C. Hess in Spring MRS 2015 Proceedings, akzeptiert.

TiO₂, SiO₂, and Al₂O₃ coated nanopores and nanotubes produced by ALD in etched ion-track membranes for transport measurements

A. Spende, N. Sobel, M. Lukas, R. Zierold, J. Riedl, L. Gura, I. Schubert, J. Montero-Moreno, K. Nielsch, B. Stühn, C. Hess, C. Trautmann und M. E. Toimil-Molares in Nanotechnology, akzeptiert.

Minireview: Nanoscale structuring of surfaces using atomic layer deposition

N. Sobel und C. Hess in Angewandte Chemie Int. Ed., eingereicht.

Vorträge

Atomic layer deposition of nanometer scaled SiO₂ films in mesoporous ion-track etched polycarbonate membranes

Nicolas Sobel, Anne Spende, Manuela Lukas, Maria Eugenia Toimil-Molares, Bernd Stühn, Christina Trautmann und Christian Hess auf der Bunsentagung 2014 (Hamburg).

Conformal SiO₂ coating of porous polycarbonate etched ion-track membranes by ALD

Nicolas Sobel, Anne Spende, Manuela Lukas, Maria Eugenia Toimil-Molares, Bernd Stühn, Christina Trautmann und Christian Hess auf der Nanosmat 2014 (Dublin).

Danksagung

Mein Dank gilt in vielfacher Hinsicht Prof. Dr. Christian Hess. Neben der intensiven Betreuung und der Chance an einem spannenden Forschungsgebiet zu arbeiten, nahm er mich ohne Vorbehalte bezüglich des Studiums an der Technischen Universität auf. Mir wurden sehr viele Freiheiten bei der Umsetzung und Gestaltung der Forschungsschwerpunkte dieser Arbeit gewährt. Die gestellten Aufgaben haben mir viel Spaß, spätestens alle zwei Wochen Verzweiflung, Hochgefühle und auch das richtige Maß an Frust bereitet - einfach wunderbar.

Danken möchte ich auch Prof. Dr. Jörg Schneider für die Übernahme des Koreferats und Jun. Prof. Dr. Anette Andrieu-Brunsen und Prof. Dr. Christina Trautmann für die Bereitschaft als meine Prüfer zu fungieren.

Ein sehr großer Dank gilt meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe Hess, welche mich nicht nur herzlich aufgenommen haben, sondern mir auch nichts haben durchgehen lassen und mich immer wieder auf den Boden der Tatsachen zurück geholt haben. Neben dem haben sie mir sehr viel bei chemischen Sachverhalten geholfen, haben mir Stupser in die richtige Richtung gegeben und mich in vielen Fragestellungen gut beraten. Mein besonderer Dank gilt dabei Dr. Sandra Sänze, Anastasia Filtschew, Ann-Kathrin Erlenkötter, Marno Lohrenscheit, Dr. Toni Groß und Philipp Waleska und Claudia Jochem. Dr. David Nitsche danke ich besonders für das Aufzeigen des interessanten Fachgebiets Physikalische Chemie und diese Projektstelle.

Die Synthesearbeit für die Funktionalisierung des SBA-15 mit Calix[4]aren hat in mühevoller und häufig frustrierender Kleinarbeit Katharina Schmidt für mich übernommen. Dies war mir eine sehr große Hilfe, vielen Dank.

Mein Dank gilt auch den von mir betreuten Studenten für Ihre Arbeit und Zeit, die sie auch in die Ergebnisse dieser Arbeit investiert haben: Michelle Stegmann und Sonja Egert, Throsten Cottre und Philip Ruff.

Viel Zeit habe ich in der Zusammenarbeit mit meinen Kollegen von der GSI (Gesellschaft für Schwerionen Forschung GmbH) in der DFG Forschergruppe FOR 1583 verbracht. Speziell möchte ich hier Anne Spende danken, welche viele Stunden Membranen gätzt und am REM untersucht hat. Sie war die Erste, die mir meine Beschichtungen vor Augen geführt und alles greifbar machte.

Einige Messmethoden konnte ich leider nicht selbst ausführen. Deswegen möchte ich Silvio Heinschke für unermüdliche N_2 -Sorptionmessungen und Jean-Christophe Jaud für einen überaus flexiblen XRD-Messplan mit viel Platz für meine Proben danken.

Danken möchte ich auch Herrn Jung und seinen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt, sowie den Herren aus der Elektronikwerkstatt. Nie habe ich gehört, dass eine Zeichnung nicht umgesetzt werden kann.

Ausgezeichnete Englischkenntnisse fand ich in der Person von Carolin Janitschke, welche sie glücklicherweise auch in mein Abstract hat einfließen lassen - Danke.

Dankbar bin ich auch Annika Peter. Sie stand mir netter Weise immer mit Rat und mit interessanter Literatur zur Seite.

Zuletzt möchte ich meiner Frau Carina danken, da sie mich über viele Jahre bei obiger Verzweiflung wieder aufgebaut und mir immer neue Wege aufgezeigt hat.



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung, Motivation und Grundlagen	1
2	ALD-Anlage und Steuerprogramm	5
2.1	Grundlegende konstruktive Aspekte einer thermischen ALD-Anlage	5
2.2	Beschreibung der realisierten ALD-Anlage	8
3	SiO₂-Abscheidung	15
3.1	Literaturübersicht und angewandter Prozess	15
3.2	SiO ₂ -Abscheidung auf geätzte Ionenspurnmembranen	16
3.2.1	Schichtzusammensetzung und Wachstumsmechanismus	17
3.2.2	Morphologie und Homogenität der Beschichtung	20
3.3	SiO ₂ -Abscheidung auf SBA-15	21
3.4	Zusammenfassung	27
4	TiO₂-Abscheidung	29
4.1	Literaturübersicht und angewandter Prozess	29
4.2	Abscheidung auf planare Si-Wafer	30
4.3	Abscheidung auf SBA-15	32
4.3.1	Amorphe TiO ₂ -Beschichtung	34
4.3.2	Hydrothermale Nachkristallisation	39
4.4	Zusammenfassung	42
5	Laterale Strukturierung von TiO₂-beschichtetem SBA-15	43
5.1	Charakterisierung von Calix[4]aren modifizierten Si-Wafern	44
5.2	Charakterisierung von Calix[4]aren modifiziertem TiO ₂ -SBA-15	47
5.3	Zusammenfassung	54
6	SiO₂-TiO₂-Nanolamine	55
7	Modifikation der Hydrophilie mittels ALD-Beschichtung	59
8	Zusammenfassung und Ausblick	62
	Literatur	65
A	Messgeräte und -bedingungen	71
B	Technische Zeichnungen	74
C	Relais-Elektronik	85
D	Symbolverzeichnis	97
E	Wissenschaftlicher Lebenslauf	98



1 Einleitung, Motivation und Grundlagen

Oberflächenmodifikationen werden für viele Produkte in allen Lebensbereichen eingesetzt, um Materialien neue Eigenschaften zu verschaffen. Dies kann von einer einfachen optisch ästhetischen Modifikation wie einer Färbung, bis hin zu geträgerten Katalysatoren, welche in vielen chemischen Prozessen eine wichtige Rolle spielen, reichen. Wird nur das Feld der Modifikationen betrachtet, welche auf dem Aufbringen dünner Funktionsschichten beruhen, werden diese in hochtechnologischen Einsatzbereichen gefunden. Beispiele sind hierfür die Bauelementfertigung in der Halbleiterindustrie, optischen Interferenzschichtsysteme oder die Änderung von Benetzungseigenschaften. Die verwendeten Verfahren, Substrate und Schichtmaterialien hängen hierbei stark von dem gewünschten Ergebnis ab. Allgemeine Gütekriterien sind hierbei in der Regel eine homogene Schichtdicke über die gesamte Substratfläche und die Minimierung von Verunreinigungen in der abgeschiedenen Schicht. Etabliert sind diverse Verfahren, welche für viele Fragestellungen in der Forschung und Industrie angewandt werden. Aufgrund der jeweiligen Charakteristika der einzelnen Prozesse und intensiver Forschung in den letzten Jahrzehnten erlauben diese Prozesse eine zügige Prozessierung mit einer großen Auswahl an Schichtmaterialien mit hoher Güte. Dabei ist jedoch zu beachten, dass ein Großteil dieser etablierten Technologien nur für Substrate mit niedrigem Aspektverhältnis (Verhältnis der Längen- zu Breitenausdehnung einer Struktur), wie z.B. Wafer, Folien oder Gläser angewandt werden können.

Atomic Layer Deposition

(Thermisches) Atomic Layer Deposition (ALD) ist ein Abscheidungsprozess aus der Gasphase für dünne Schichten mit der Schichtdickenpräzision einer Monolage. Diese wird erreicht, indem mindestens zwei verschiedene Präkursoren abwechselnd auf der Substratoberfläche chemisorbieren. Die Schichtdickenpräzision folgt aus der Bedingung, dass ein Präkursor nicht mit sich selbst, Reaktionsnebenprodukten oder der adsorbierten Monolage reagieren darf. Somit ist der Reaktionsprozess nach einer Monolage abgeschlossen. Eine Gasphasenreaktion zwischen verschiedenen Präkursoren wird durch Abpumpen oder Spülung des Gasraums mit einem Inertgas nach jedem Bedampfungsschritt unterbunden. Nach der Bedampfung mit dem letzten Präkursor ist ein Zyklus mit der Bildung einer Monolage abgeschlossen, siehe Abbildung 1 (a). Schichtdicken größer einer Monolage werden durch die Wiederholung des Beschichtungszyklus erlangt.

Durch das selbstbegrenzende Schichtwachstum ist die homogene Beschichtung poröser Substrate mit großer spezifischer Oberfläche möglich. Das Eindringen von Gas in Poren ist ein diffusionsgesteuerter Vorgang, welcher erst durch die zeitliche Unabhängigkeit des Beschichtungsprozesses möglich wird, siehe auch Kapitel 2.1.

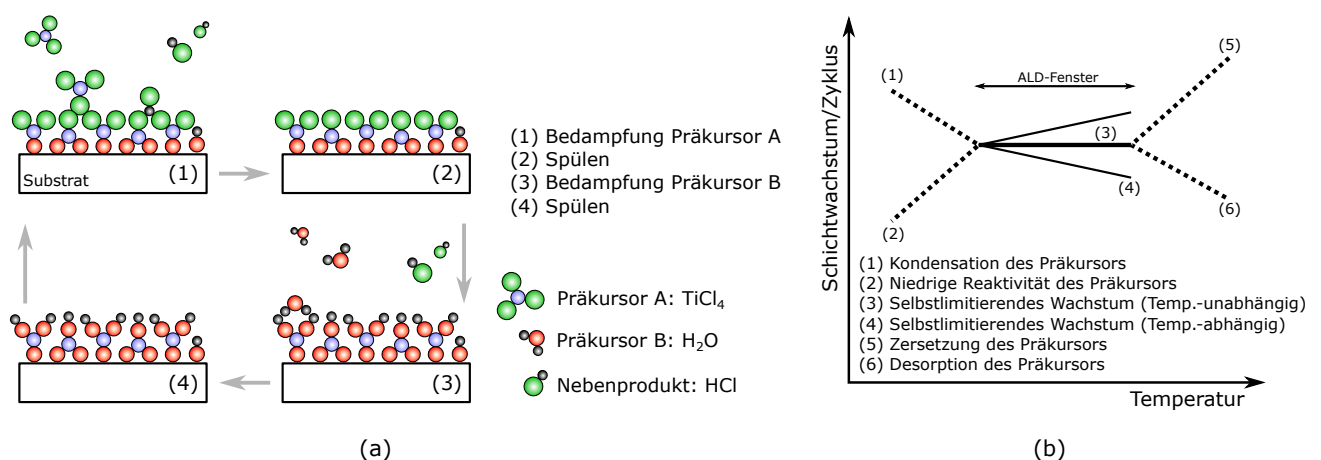


Abbildung 1: (a) Darstellung eines ALD-Zyklus mit zwei Präkursoren, z.B. TiCl_4 und H_2O , zur Abscheidung einer Monolage. (b) Idealisierte Darstellung der Schichtwachstumsrate von ALD-Prozessen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Der oben beschriebene ALD-Prozess beschreibt sogenanntes *thermisches ALD*. Diese Variante liefert ein konstantes Schichtdickenwachstum in einem prozessabhängigen Temperaturbereich, siehe Abbildung 1 (b). Wird dieser Bereich unterschritten, kann es dazu führen, dass die Präkursoren kondensieren oder die Reaktivität sinkt. Ist die Prozesstemperatur oberhalb des Bereiches, kann es dazu führen, dass sich die Präkursoren zersetzen oder von der Substratoberfläche desorbieren. Bestimmend ist in der Regel die Oberflächentemperatur des Substrates. Eine weitere verbreitete Prozessart ist *Plasma unterstütztes ALD* (engl. *Plasma Enhanced ALD*, PEALD). Hierbei wird in der Reaktionskammer ein Plasma (häufig Argon oder Stickstoff) gezündet, welches den Präkursor ionisiert, um mit der Oberfläche chemische Bindungen eingehen zu können. Diese Variante besitzt den Vorteil eines erweiterten Präkursorspektrums, ist jedoch aufgrund der hohen Reaktivität der Radikale auf ein Aspektverhältnis von < 50 des Substrats beschränkt [1].

Industrielle Anwendung findet der ALD-Prozess primär in der Oberflächenpassivierung der Halbleiterindustrie, MEMS (Mikro-Elektrisch-Mechanische Systeme), Solarzellen und Folien zur Passivierung und Erstellung von Diffusionsbarrieren [2]. Um aufgrund der geringen Schichtwachstumsrate zu lange Prozesszeiten zu vermeiden, wurde das Konzept des *Spatial ALD* (SALD) entwickelt. Hierbei wird die zeitliche Präkursorentrennung durch eine räumliche Trennung ersetzt. Dabei werden die Präkursoren, getrennt durch Inertgasbarrieren, dauerhaft auf ein sich darunter bewegendes Substrat geleitet. Ein Kostenvorteil ergibt sich dadurch, dass dieser Prozess bei Normal- statt Niederdruck durchgeführt werden kann [3]. SALD ist bisher für planare Substrate anwendbar und kann auch für Rolle-zu-Rolle-Verfahren eingesetzt werden, um Folien im industriellen Maßstab zu beschichten [4, 5].

Anwendungen im Bereich der Pulverbeschichtungen, z.B. für die Katalyse, sind bisher ausschließlich eine Forschungsfrage. Es gibt vielversprechende Arbeiten zur Beschichtung von mesoporösen Substraten, welche z.B. für die heterogene Katalyse wegen der großen spezifischen Oberfläche interessant sind. Allerdings ist es bisher nicht möglich in einem vergleichbaren Kostenrahmen zu den etablierten nasschemischen Verfahren zu arbeiten [6].

ALD im Vergleich mit anderen Dünnschichtmethoden

In der Industrie und Forschung sind viele verschiedene Methoden zur Abscheidung dünner Filme (Filmdicke $\leq 3 \mu\text{m}$) etabliert. Die andauernde Weiterentwicklung hat dabei immer neue Einsatzfelder erschlossen, die Schichtqualität erhöht oder die Prozessdauer verringert. Physikalische Abscheideverfahren bringen auf verschiedene Arten Feststoffe in die Gasphase, welche auf dem Substrat resublimieren. Neben Reinstoffen sind somit auch Legierungen oder Stoffgemische abscheidbar. Chemische Verfahren basieren auf der Reaktion verschiedener Stoffe in dem umgebenden Medium oder auf dem Substrat. In der Regel werden auch ungewollte Reaktionsnebenprodukte gebildet, welche sich in der Schicht einlagern können. Die Forschung erweitert sowohl bei den physikalischen, wie auch chemischen Methoden das Spektrum der Dünnschichtmaterialien.

Wie Tabelle 1 zeigt, können Methoden zur Abscheidung dünner Schichten in Abhängigkeit der homogenen Schichtbildung auf Substraten mit Aspektverhältnissen sortiert werden. Das Aspektverhältnis beschreibt die Längen- zu Breitenausdehnung einer Struktur, z.B. bei einer zylindrischen Pore: Porenlänge / Porendurchmesser. Sowohl das Physical Vapour Deposition (PVD), als auch das Sputtern sind Vakuumanwendungen. Der geringe Druck in der Prozesskammer verhindert Stöße von sublimierten Schichteinheiten, weswegen die Flugbahnen gerade Linien beschreiben. Ein vom Prozess abhängiger Haftkoeffizient gibt eine gemittelte Wahrscheinlichkeit, ob die Einheiten bei einem Stoß mit der Wand oder dem Substrat resublimieren und dauerhaft die Dünnschicht bilden. Somit sind diese Methoden auf eine Sichtlinie zwischen Substratoberfläche und Ausgangsmaterial angewiesen und können nur kleine Aspektverhältnisse homogen beschichten. Chemische Methoden zeichnen sich hingegen durch eine limitierte Reaktionskinetik und die Notwendigkeit eines Bindungspartners aus. Beides kann dazu führen, dass die Edukte beispielsweise in Poren eindringen und dort reagieren können.

Im Gegensatz zum ALD-Prozess erzielen die meisten Methoden ein kontinuierliches Schichtwachstum. Dies kann dazu führen, dass Porenöffnungen im Bereich des Eduktreservoirs außerhalb des Substrates, eine höhere Wachstumsrate aufweisen als das Innere der Pore. Neben einer inhomogenen Beschichtung kann das zur Schließung der Pore führen,

was eine weitere Beschichtung verhindert, siehe Abbildung 2. Die selbstterminierende Reaktion des ALD-Prozesses kann hingegen durch die zeitliche Entkopplung eine homogene Beschichtung gewährleisten.

Tabelle 1: Übersicht über verschiedene Methoden zur Abscheidung dünner Schichten mit publizierten max. Aspektverhältnissen für eine homogene Schichtbildung.

Methode	max. Aspektverhältnis	Quelle
Physical Vapour Deposition (PVD) / Sputtern	< 10	[7–9]
Chemical Vapour Deposition (CVD)	< 10	[10–13]
Sol-Gel / Lösung basierend	< 1000	[14, 15]
Elektrochemisch	< 1000	[16, 17]
Atomic Layer Deposition (ALD, thermisch)	< 10.000	[18–21]

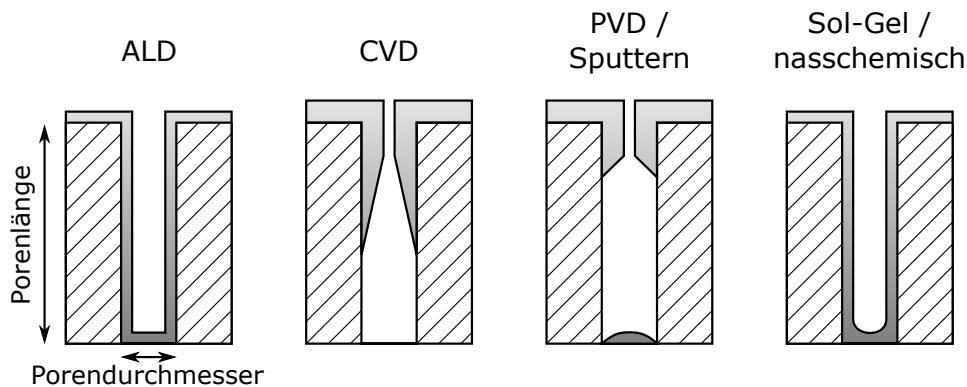


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Schichthomogenität verschiedener Methoden zur Abscheidung von dünnen Filmen. Dargestellt sind die Fälle eines planaren Substrates (äußere Substratoberfläche) und eines mit Aspektverhältnis (Pore).

Überblick zur Arbeit

Diese Arbeit entstand über einen Zeitraum von drei Jahren am Eduard-Zintl-Institut der Technischen Universität Darmstadt in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Hess. Das erste Ziel der Arbeit war es, eine thermische ALD-Anlage zu konzipieren und aufzubauen. Kapitel 2 gibt hierzu einen Überblick über die technischen Konzepte, die jeweilige Umsetzung und die funktionalen Baugruppen der Anlage. Im Anhang ab Seite 74 sind die detaillierten technischen Zeichnungen, Pläne und Stücklisten aufgeführt.

Im Rahmen der DFG-Forschergruppe FOR 1583 wurden in Polymermembranen geätzte Ionenspuren mit SiO_2 beschichtet. Diese Membranen sind ein interessantes Modellsystem. Zum Einen bieten sie statistisch verteilte, zylindrische und parallele Poren mit einer Porendichte von bis zu $1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, und zum Anderen ist das Aspektverhältnis über den geätzten Porendurchmesser ($\geq 20 \text{ nm}$ bei $30 \mu\text{m}$ Membrandicke) bei geringer absoluter Oberfläche einstellbar. Zu diesem Zweck wurden Voruntersuchungen an planaren Substraten durchgeführt und die Ergebnisse auf die Membranen übertragen. Kapitel 3.2 präsentiert die Ergebnisse.

Da das ALD-Verfahren eine elegante Möglichkeit bietet, Substrate mit hohen Aspektverhältnissen und hohen Oberflächen zu beschichten, wurde im nächsten Schritt SBA-15 (Santa Barbara Amorphous 15), ein mesoporöses SiO_2 mit einer spezifischen Oberfläche von mehreren $100 \text{ m}^2/\text{g}$, beschichtet. Das Material kann als Träger für (foto-)katalytisch aktive Spezies dienen und ist deswegen interessant für homogene Beschichtungen, welche die zylindrischen Poren (Porendurchmesser $\approx 4\text{--}7 \text{ nm}$) nicht verschließen. Dieses Substrat wurde mit SiO_2 beschichtet, was eine Anpassung des

Porendurchmessers erlaubt, siehe Kapitel 3.3. Weiterhin wurde TiO_2 abgeschieden, welches in der Literatur als Weißpigment, photokatalytisch aktives Material und in medizinischen Applikationen Anwendung findet. Die Beschichtungen wurden mit Hilfe verschiedener Methoden charakterisiert und hydrothermal nachkristallisiert, um ein möglichst umfassendes Verständnis zu erhalten, siehe Kapitel 4.

Kapitel 3 und 4 beschreiben flächige Beschichtung verschiedener Substrate, welche auf eine möglichst homogene geschlossene Schicht abzielt. Diese Schicht kann mit Hilfe von Gast-Molekülen funktionalisiert werden, welche das ALD-Schichtwachstum lokal verhindern (siehe Kapitel 5). Durch das nachträgliche Entfernen der Moleküle wurden auf diese Weise Poren mit definierter Geometrie in der ALD-Schicht hergestellt. Beschrieben wurde diese Technik in der Literatur für ein Calixaren auf verschiedenen porenfreien Partikeln [22]. In dieser Arbeit wurde Calix[4]aren auf oben erwähnte TiO_2 beschichtete planare (Silizium-Wafer) und poröse (SBA-15) Substrate aufgebracht und mit Hilfe von verschiedenen Methoden charakterisiert.

Ist eine Schicht dünn genug, besitzt sie modifizierte Eigenschaften gegenüber dem Volumenmaterial gleicher Beschaffenheit. Hinzu kommt ein wachsender Einfluss der Phasengrenze durch den Übergang von einem Material A zu einem Material B, welcher jedoch oft nur schwer oder unzureichend untersucht werden kann. Gründe hierfür liegen in einer zu geringen Sensitivität von Messgeräten, die die vergleichsweise geringe Konzentration der Phasengrenze kaum auflösen können. Kapitel 6 beschreibt die XPS-Untersuchung und den Literaturvergleich eines SiO_2 - TiO_2 -Nanolaminats, welches innere Grenzflächen ausbildet und somit die effektive Konzentration stark erhöht.

Ob eine Flüssigkeit eine Oberfläche benetzt oder wie beim bekannten Lotuseffekt keine Haftung besitzt, kann entweder durch eine Oberflächenstrukturierung im μm -Bereich, durch eine chemische Beschichtung oder durch eine Kombination von Beidem gesteuert werden. In diesem Zusammenhang wurden SiO_2 - und TiO_2 -ALD-Schichten auf Polycarbonat-Membranen mittels Kontaktwinkelmessung für Wasser untersucht (siehe Kapitel 7). Es wurde gezeigt, dass eine hydrophobe Oberfläche mit wenigen Nanometern Beschichtung superhydrophil modifiziert werden konnte.

Eine Erläuterung der verwendeten Messgeräte und -bedingungen ist im Anhang A ab Seite 71 gegeben. Die technischen Zeichnungen der ALD-Anlage und selbst konstruierter Bauteile sind in Anhang B enthalten. Die entwickelten Elektronikschaltungen und das Mikrokontrollerprogramm zur Ansteuerung der Relais ist in Anhang C zu finden.

2 ALD-Anlage und Steuerprogramm

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine ALD-Anlage entworfen, konstruiert und in Betrieb genommen. In diesem Kapitel sollen die kritischen, konstruktiven Aspekte beleuchtet, und die gewählten Umsetzungen der Teilaspekte beschrieben und diskutiert werden. Die konstruktiven Aspekte geben den Rahmen und die Möglichkeiten einer ALD-Anlage vor, das Steuerprogramm setzt das grundlegende Prinzip der zeitlich dosierten Präkursoren um. Dieses soll im Anschluss betrachtet und diskutiert werden.

Die ALD-Anlage in dieser Arbeit wurde mit dem Ziel konzipiert, poröse Polycarbonat-Membranen mit SiO_2 in einem begrenzten Temperaturbereich zu beschichten. Um zukünftigen Fragestellungen begegnen zu können, wurden folgende weitere Kriterien für die Konstruktionsphase berücksichtigt:

- Beschichtung von planaren und porösen (Pulver-)Substraten
- Abdecken eines Temperaturbereichs von mindestens 110°C in der Reaktionskammer
- Nutzung unterschiedlicher Präkursoren (in einer Beschichtung)
- Integration von Sensoren zur Schichtwachstumskontrolle
- einfache Wartung und Erweiterbarkeit
- einfache Bedienbarkeit

Tiefergehende Informationen, sowohl zu dem konstruktiven Teil als auch zu dem Steuerprogramm, finden sich im Anhang und auf dem beiliegenden Datenträger. Dazu zählen sowohl Stücklisten und Konstruktionszeichnungen, sowie die Programmstruktur und der komplette Quelltext.

2.1 Grundlegende konstruktive Aspekte einer thermischen ALD-Anlage

Temperierung des Substrats

Neben der Wahl passender Präkursoren beschreibt die Literatur das sogenannte ALD-Fenster, welches ein homogenes Wachstum nach dem ALD-Prinzip erlaubt, siehe Abbildung 1 (b). Dieses beschreibt den Bereich einer stabilen Wachstumsrate pro Zyklus gegen die Temperatur und mögliche Phänomene unter- und oberhalb dieses prozessabhängigen Temperaturbereichs. Primär ist dieser Temperaturbereich auf das Substrat anzuwenden und kann allgemein von RT bis mehrere 100°C reichen. Abhängig vom Substrat sind in der Literatur verschiedene Möglichkeiten der Temperierung beschrieben, siehe Abbildung 3. Werden einzelne Substrate beschichtet, wie z.B. Wafer, ist es möglich diese gezielt über der Umgebungstemperatur zu temperieren, siehe Abbildung 3 (a). Neben einer schnellen Ansprechzeit kann diese Variante von der restlichen Reaktionskammer thermisch weitgehend entkoppelt werden, was es erlaubt, Komponenten wie Dichtungen mit einem geringeren Temperatureinsatzbereich zu verwenden. Technisch kann eine solche Heizung unterschiedlich ausgeführt werden, z.B. durch eine Widerstands- oder Strahlungsheizung.

Alternativ zur lokalen Substratheizung kann eine Heiwand-Lösung gewählt werden. Wärme wird prinzipiell durch Konvektion, Festkörperwärmeleitung und Strahlung übertragen. Der thermische ALD-Prozess wird mit wenigen Ausnahmen im Vakuum durchgeführt, was eine Wärmeübertragung mittels Konvektion ineffektiv werden lässt. Ist das Substrat eine monolithische poröse Struktur, wie z.B. ein Metallschaum, vermindert sich die effektive Wärmeleitung im Festkörper mit steigender Porosität. Handelt es sich um eine Pulverschüttung, geschieht die Wärmeleitung zwischen den Partikeln ausschließlich über die Kontaktflächen, die einen Wärmewiderstandskoeffizienten aufweisen. Für Pulverschüttungen lässt sich deshalb nur Wärmestrahlung nutzen. Da stationär temperierte Reaktionskammern einen grauen Strahler darstellen, befindet sich die Pulverprobe im Gleichgewicht zur Umgebung, was für eine homogene Temperatur sorgt. Schematisch ist das Konzept in Abbildung 3 (b) dargestellt. Nachteilig bei einer solchen Lösung ist die lange Ansprechzeit, eine hohe thermische Verlustleistung durch Wärmeableitung und eine notwendige erhöhte Temperaturstabilität der verbauten Komponenten.

Um die Kondensation von Präkursoren an den Wänden der Reaktionskammer zu minimieren, ist auch eine kombinierte Lösung mit moderater Wandtemperatur möglich.

Für die hier beschriebene ALD-Anlage wurde während der Konstruktionsphase der Ansatz des Heißwandreaktors gewählt. Der zuerst angewandte Beschichtungsprozess (SiO_2) besitzt eine in der Literatur beschriebene maximale Abscheidetemperatur von 70°C [23]. Für kurze Prozesszeiten wird in der Regel die maximal mögliche Abscheidetemperatur gewählt. Dies soll für eine maximale Desorptionsrate von überschüssigen Präkursoren und Reaktionsnebenprodukten von der Substratoberfläche dienen. Technisch interessant ist dabei die Temperatur 100°C um Wasser effektiver desorbieren zu können. Bei Vakuumanwendungen sind in der Regel elektronische Komponenten, Ventile und Polymerdichtungen temperaturempfindlich und limitierend.

Für die realisierte Anlage sind die verwendeten Vakuummeter (Modell LH-230037 von Vacom) für eine maximale Temperatur von 250°C am Flansch ausgelegt.

Der eingesetzte O-Ring am oberen Flansch der Reaktionskammer besteht aus Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM, engl. *ethylene propylene diene monomer*), welcher eine Einsatztemperatur von maximal 190°C besitzt. Alle weiteren Polymerdichtungen, welche in nicht temperierten Bereichen verwendet werden, bestehen aus Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR, engl. *Nitrile Butadiene Rubber*, max. Temperatur 100°C). Für die Abscheidung von TiO_2 kann eine homogene Temperatur von maximal 115°C in der Reaktionskammer bereitgestellt werden. Direkt an der Reaktionskammer sind die pneumatischen Ventile der Präkursorleitungen, wegen der hohen chemischen Beständigkeit, mit einem Ventilsitz aus Polychlortrifluorethylen (PCTFE) ausgestattet. Im geschlossenen Zustand sind diese bis zu einer Temperatur von 65°C am Ventilsitz ausgelegt (110°C bei offenem Zustand). Aufgrund von Wärmeverlusten beträgt bei einer Flanshtemperatur von 120°C die Temperatur des Ventilkörpers $\approx 50^\circ\text{C}$.

Sollte für zukünftige Vorhaben eine lokale Heizung erforderlich sein, bietet die Reaktionskammer mehrere Zugangsmöglichkeiten.

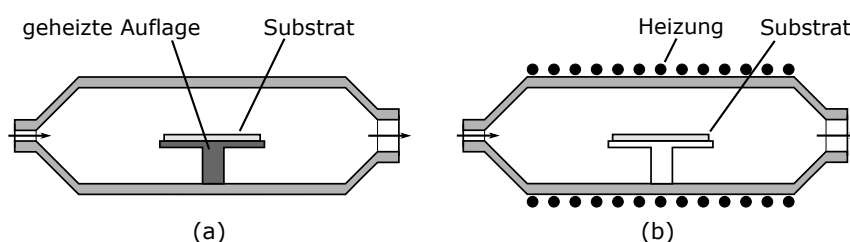


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Konzepte der (a) direkten Substratheizung und (b) einer indirekten Temperierung durch Wärmestrahlung eines Heißwandreaktors.

Präkursorverteilung und -zuleitung

Um eine kurze Zykluszeit und eine homogene Beschichtung zu erreichen, ist eine homogene Präkursorverteilung in der Reaktionskammer nötig. Dies gilt insbesondere für planare Substrate, welche in der Literatur in der Regel unter kontinuierlichem Spülgas-Fluss durch Zudosierung von Präkursoren beschichtet werden [24]. Häufig wird für eine homogene Verteilung ein sogenannter *shower head* verwendet, welcher die Präkursoren gleichmäßig in der Reaktionskammer verteilt und eine optimale Spülung mit Inertgas gewährleisten soll, siehe Abbildung 4 (a). Alternativ ist es möglich, den Präkussoreneinlass mit einfachen Verwirbelungselementen zu versehen, welche zwar günstiger sind, jedoch keine annähernd vergleichbare Verteilung im Raum zulassen, Abbildung 4 (b).

Für das Zuführen der Präkursoren vom Vorratskanister gibt es entweder die Möglichkeiten eine gemeinsame, durch Ventile separierte, Zuleitung zu gestalten oder getrennte Zuleitungen in die Reaktionskammer zu führen. Die getrennten Zuleitungen, siehe Abbildung 4 (c), bieten den Vorteil, Präkursoren individuell temperieren zu können. Durch einen Anschluss der Präkursorquellen abseits der Reaktionskammer ist es weiterhin möglich, ein Reservoir für (flüssige) Präkursoren mit geringem Dampfdruck und geringer Verdampfungsrate in den Zuleitungen bereit zu stellen. Um eine solche Lösung zu realisieren ist es vorteilhaft, das letzte Präkursorventil nahe der Reaktionskammer zu platzieren. Von Nachteil ist dabei, dass pneumatische Ventile, welche häufig genutzt werden, eine zulässige Maximaltemperatur von $\approx 60^\circ\text{C}$ be-

sitzen und durch Heißwandreaktoren zu stark erwärmt werden könnten.

Für kleine ALD-Anlagen mit begrenztem Bauraum eignet sich das Konzept der gemeinsamen Zuleitung, siehe Abbildung 4 (d). Nachteilig ist hier, dass es zu gegenseitiger Kontamination der zudosierten Präkursoren in der Zuleitung kommen kann. Um dies zu minimieren, wird diese häufig temperiert. Die maximale Temperatur wird dabei von der niedrigsten Zersetzungstemperatur der eingesetzten Präkursoren vorgegeben. Eine individuell höhere Temperierung bleibt somit auf die einzelnen Präkursorkanister begrenzt.

Im Fall der realisierten ALD-Anlage wurde das Konzept der getrennten Leitungen für bis zu sechs flüssige oder gasförmige Präkursoren und für Stickstoff als Spülgas umgesetzt. Dies erlaubt die Nutzung von Präkursoren mit verringerter Verdampfungsrate durch Erhöhung der jeweiligen Präkursortemperatur. Weiterhin wurde aufgrund der Geometrie der Reaktionskammer auf die Implementierung eines *shower head* verzichtet. Wie im nachfolgenden Abschnitt erläutert wird, ist die Zykluszeit poröser Substrate bei höheren Aspektverhältnissen diffusionslimitiert, wodurch eine Beschichtung mit kontinuierlichem Fluss nicht mehr von Vorteil sein muss.

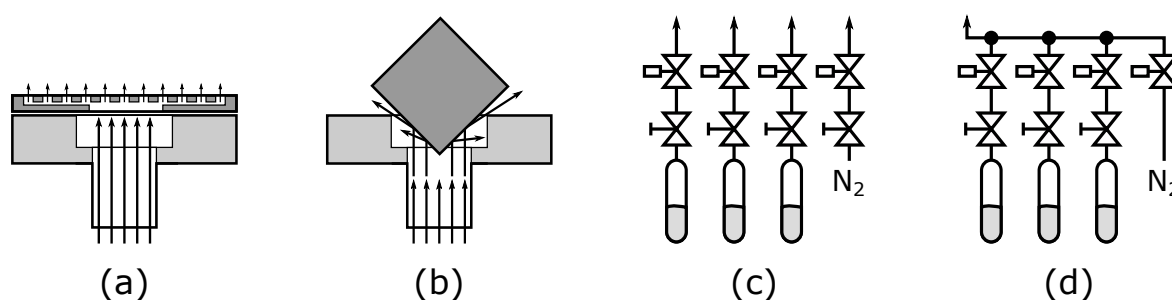


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Konzepte des (a) *shower head* und des (b) Diffusors zur homogenen Gasverteilung im Reaktionsraum. Varianten von (c) getrennten Präkursor- und Stickstoffzuleitungen und (d) einer gemeinsamen Zuleitung zum Reaktionsraum.

Halten pulverförmiger Substrate

Die Beschichtung von Pulvern ist technologisch eine Herausforderung. Ziel ist es in der Regel, eine homogene, deckende Schicht abzuscheiden und Agglomeration zu verhindern. Anspruchsvoll ist dabei neben der, im Vergleich zu planaren Substraten, großen spezifischen Oberfläche, die homogene Temperierung und die sich ändernde Strömungsart zwischen den Partikeln.

(Poröse) Pulver erreichen eine spezifische Oberfläche von einigen 10 bis mehreren 100 m²/g, was einen erhöhten Präkursoreinsatz und eine längere Spülphase bei Substratmengen im mg-Bereich erforderlich macht.

Bei Normaldruck wird die Wärmeübertragung überwiegend durch Konvektion und nur sekundär durch Strahlung und Wärmeleitung im Festkörper realisiert. Im Vakuum können Schüttungen effektiv nur mittels Strahlung temperiert werden. Um den ALD-Prozess aufzuklären, wurden die ersten Pulver-ALD-Beschichtungen für *in situ* FTIR-Messungen mit einer dünnen Pulverschicht durchgeführt. Diese wurde zwischen zwei Wolfram-Netze gepresst und durch eine aufgeschweißte Tantal-Folie beheizt [25]. Zur Beschichtung großer Pulvermengen ist diese Präparationsmethode ungeeignet.

Longrie *et al.* zeigten rechnerisch, dass das Modellsystem einer Pulverschüttung in einem Behälter (Durchmesser 5 cm, Schütthöhe 2 cm) mit undurchlässigem Boden und Seitenwand mit sphärischen Partikeln (Durchmesser 100 nm) bei einem Partialdruck von 10 mbar Trimethylaluminium (TMA) ≈ 27 h für eine homogene Bedeckung benötigt [26]. Um diese Prozesszeit zu umgehen, wurden in der Literatur Rotationsreaktoren [27] und durchströmte Bett-Reaktoren (FBR, Fluidized Bed Reactor) [28] vorgestellt. In Rotationsreaktoren wird das Pulversubstrat in gasdurchlässigen, drehbaren Behältern innerhalb der Reaktionskammer beschichtet. Die Drehung bewirkt eine Verwirbelung der Partikel, was eine Agglomeration verhindert. Durch den allseitigen Gaszugang wird weiterhin die effektive Dicke der Partikelschüttung

vermindert. Temperiert werden diese Ausführungen mittels Wärmestrahlung durch die umgebende Heißwandreaktionskammer. Bett-Reaktoren verwirbeln das Schüttgut durch einen Gasstrom von unten.

Schichtwachstumskontrolle

Das Schichtwachstum kann *ex situ* (nach der Beschichtung) durch verschiedene spektroskopische Verfahren an dem beschichteten Substrat oder einem Testsubstrat bestimmt werden. Bei planaren Substraten bietet sich ein Silizium-Wafer an, welcher z.B. durch eine ellipsometrische Messung vermessen werden kann. Ist dieser Wafer mit einer Startschicht (z.B. natives SiO_2) bedeckt, kann diese durch eine Messung vor der Beschichtung berücksichtigt werden.

In situ-Messungen während des Prozesses erlauben eine direkte Kontrolle der Beschichtung. Ähnlich wie bei dem *ex situ*-Verfahren können hierbei verschiedene spektroskopische Methoden genutzt werden. Voraussetzung ist dabei, dass diese einen Zugang zur Reaktionskammer haben. Indirekt kann eine Prozessgasanalyse, z.B. mittels IR-Spektroskopie oder Massenspektrometrie, zur Kontrolle durchgeführt werden. Die Präkursoren und Reaktionsnebenprodukte lassen auf reagierte Spezies und die bedeckte Oberfläche schließen. Zu beachten ist dabei die Ungenauigkeit, welche abseits der Messgerätegenauigkeit durch verschiedene Reaktionswege erhöht wird. So stellten Gu *et al.* fest, dass während der Abscheidung von TiO_2 (durch TiCl_4 und H_2O) TiCl_4 sowohl Einfach-, als auch Doppelbindungen ausbilden kann [29]. Dadurch wird unterschiedlich viel HCl als Nebenprodukt gebildet und verfälscht die Rückrechnung auf die zu erwartende Bedeckung.

In der Dünnschichttechnik hat sich als *in situ*-Methode die Quarzkristall-Mikrowaage (engl. *Quartz Crystal Microbalance*, QCM) etabliert. Hierbei wird ausgenutzt, dass sich die Eigenfrequenz eines Quarzplättchens aufgrund von Adsorbaten ändert. Diese Frequenzänderung ist proportional zur aufgetragenen Masse. Mit der bedeckten Fläche und der physikalischen Dichte der Schicht lässt sich mit Hilfe der Sauerbrey-Gleichung auf die Schichtdicke schließen [30]. Sind die Materialparameter nicht bekannt, kann die Frequenzabnahme zum Nachweis einer (konstanten) Schichtwachstumsrate dienen. Während eines idealen ALD-Prozesses sollte die Eigenfrequenz des Quarzes nach jedem Zyklus um einen konstanten Betrag abnehmen.

Problematisch bei den vorgestellten Methoden ist, dass sie i.d.R. nicht auf das eigentliche Substrat angewendet werden. Somit kann ein Testsubstrat, wie z.B. ein Wafer, ein anderes Schichtwachstumsverhalten als ein Pulver aufweisen. Ist das Schichtwachstumsverhalten gleich, muss sichergestellt werden, dass die Bedingungen (z.B. die Temperatur) sowohl auf dem Substrat, wie auch dem Sensor(-material) gleich sind.

2.2 Beschreibung der realisierten ALD-Anlage

Neben den erwähnten konstruktiven Aspekten im vorherigen Kapitel besteht eine ALD-Anlage aus folgenden Baugruppen:

- Präkursorenquelle und -zuleitung
- Reaktionskammer
- Pumpenstrang und Vakuumpumpe
- Ventilsteuerung
- Temperatursteuerung und -messung
- Mess- und Steuercomputer mit Steuerprogramm

Abbildung 5 zeigt das CAD-Modell der realisierten Anlage ohne das Rahmengerüst, die Steuerelektronik und den Messcomputer. Zur besseren Übersicht wurden ebenfalls die elektromechanischen Ventile und pneumatischen Leitungen zur Druckluftversorgung der Gasleitungsventile nicht dargestellt. Nachfolgend wird die technische Realisierung der oben aufgeführten Baugruppen erläutert.

Präkursorenquelle und -zuleitung

Für diese Anlage sind gasförmige oder flüssige Präkursoren vorgesehen, welche mindestens einen Dampfdruck von 10^{-1} mbar bei einer maximalen Temperatur von 60°C aufweisen. Temperaturbeschränkend sind hierbei die verwende-

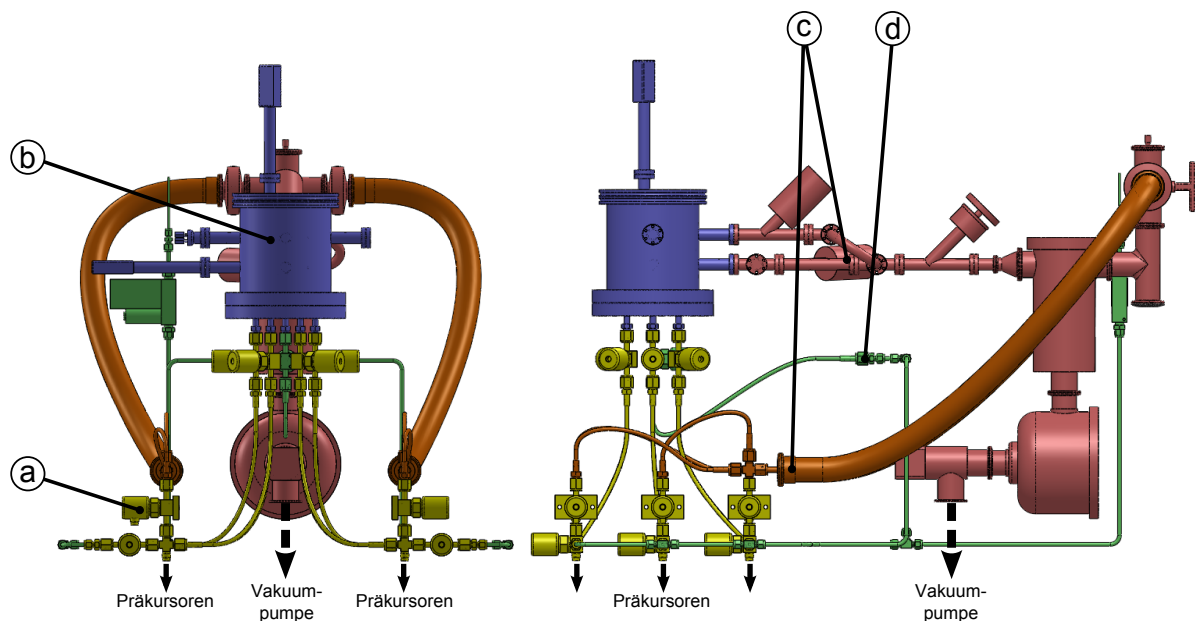


Abbildung 5: CAD-Modell der realisierten ALD-Anlage von zwei Seiten ohne Rahmengerüst, elektromechanische Ventile, Steuerelektronik und Messcomputer. (a) Präkursorzuleitungen, (b) Reaktionskammer, (c) Pumpstrang (rot) mit Vakuumbypässen (orange), (d) Stickstoffversorgung.

ten pneumatischen Ventile, welche laut Datenblatt eine maximale Temperatur von 65 °C am Ventilsitz (Material PCTFE, Polychlortrifluorethylen) im geschlossenen Zustand aufweisen dürfen. Neben diesen Beschränkungen darf der Präkursor keine korrosive Wirkung auf Edelstahl mit der Werkstoffnummer 1.4401 (Fittinge und Ventilgehäuse), Edelstahl der Werkstoffnummer 1.4541 (flexibler Metallschlauch) oder PTFE (Dichtung im Ventilsitz) aufweisen. Alle lösbaren Verbindungen präkursorberührender Bauteile sind mit stirnseitigen Edelstahldichtungen (WNr. 1.4401) realisiert. Alle Verbindungen sind in der standardisierten Größe 1/4“ ausgeführt. Jede Präkursorquelle und -zuleitung kann bei Bedarf separat durch Nebenleitungen evakuiert oder mit Inertgas gespült und geflutet werden. Das Inertgas wird in der Anlage durch 1/4“ Klemmringverschraubungen in Edelstahlleitungen (WNr. 1.4401) bereitgestellt. Eine schematische und detaillierte CAD-Zeichnung ist in Abbildung 6 dargestellt.

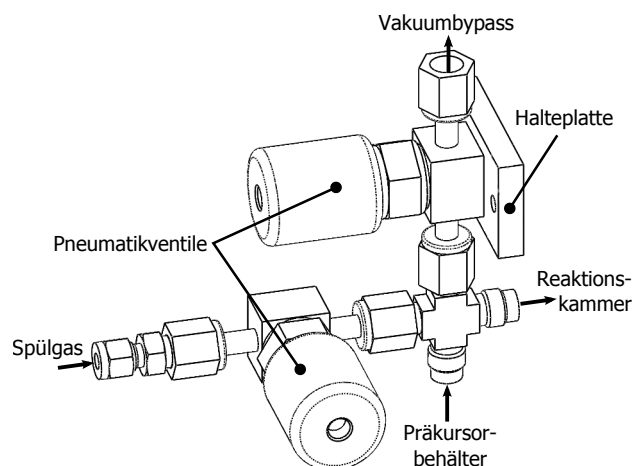


Abbildung 6: CAD-Modell der Präkursorzuleitung, welche es erlaubt jeden Präkursorbehälter separat zu evakuieren oder Spülgas geträgert in die Reaktionskammer zu dosieren.

Für flüssige Präkursoren werden selbst gefertigte Kanister verwendet. Innerhalb des Bearbeitungszeitraumes sind zwei Versionen gefertigt worden, welche in Abbildung 7 schematisch dargestellt sind. Problematisch sind im allgemeinen Präkursoren, welche an Luft reagieren. Sofern eine Glovebox mit Inertgas-Atmosphäre keine Option ist, bietet die erste Version die Möglichkeit von links durch Anlegen einer inneren Inertgas-Atmosphäre den Präkursor durch ein Septum hindurch aufzufüllen, Abbildung 7 (a) oben. Die zweite Version benötigt die Entfernung des Ventils um den Präkursor aufzufüllen, Abbildung 7 (b). Eine Befüllung durch das rechte Membranventil ist geometrisch bedingt nicht möglich (nicht dargestellt). Alle Bauteile sind aus Edelstahl (W.Nr. 1.4401) gefertigt. In Version 1 sind die Stirnseiten des Kanisters mit Teflonband gedichteten NPT-Verbindungen (National Pipe Thread) ausgeführt. Beide Versionen besitzen manuelle Absperrventile zur Anlage hin. In Version 1 ist das linke Befüllventil als ein ölfrei gedichteter Absperrkugelhahn ausgeführt. Dieses Ventil besitzt gegenüber den übrigen Ventilen eine erhöhte Leckrate, bietet aber die einzige bekannte Möglichkeit eine Kanüle durch das Ventil bis in das Kanistervolumen einzuführen.

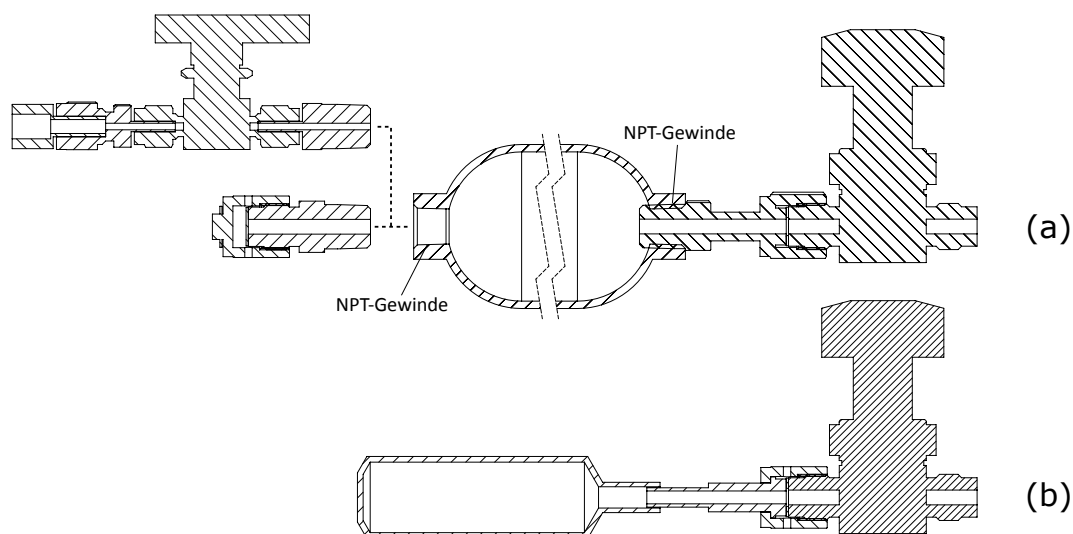


Abbildung 7: Schematische Zeichnungen der verwendeten Präkursorkanister. (a) Beidseitig offener Kanister (50 oder 150 ml), welcher über konische NPT-Verbindungen mit verschiedenen Befüllmöglichkeiten ausgestattet werden kann. Oben: Unter Schutzgas mit einer Spritze durch den linken Kugelhahn ohne äußere Schutzgasatmosphäre. Unten: Mit einer Spritze oder Pipette in einer äußeren Schutzgasatmosphäre. (b) Einseitig unter äußerem Schutzgas befüllbarer Kanister (25 ml).

Spülgas

Als Spülgas wird in dieser Anlage Stickstoff (N_2 , Reinheit 99,999 %) verwendet. Über eine Laborarmatur kann dieses, geregelt von einem Massenflussregler, sowohl in die Reaktionskammer eingeleitet, wie auch zum Spülen der Präkursorzuleitungen verwendet werden. Hierzu ist jede Zuleitung mit einem eigenständig ansteuerbaren pneumatischen Ventil ausgestattet. Durch den Massenflussregler ist der N_2 -Druck in der Gasleitung immer höher als der Druck in der Reaktionskammer und der Dampfdruck der jeweiligen Präkursoren, weswegen eine Kontamination ausgeschlossen werden kann. Als Massenflussregler wird das Modell F-201CV-500-RAD-22-V (0-300 ml_n/min , Bronkhorst) eingesetzt, welcher über eine RS232-Schnittstelle vom Anlagensteuerprogramm angesteuert wird.

Reaktionskammer

Die Reaktionskammer (max. Durchmesser 150 mm, Volumen ≈ 3 l) ist wie in Abbildung 8 dargestellt, mit dem unteren/oberen Flansch und dem Mantel dreigeteilt aufgebaut. Der untere Flansch ist ein DN160 CF-Blindflansch (Conflat), welcher mit sieben eingeschweißten 1/4" stirnseitig metallgedichteten Stutzen versehen wurde. Diese sind alle mit pneu-

matischen Ventilen, analog den Ventilen der Präkursorquelle und -zuleitung, verschraubt, durch welche die Präkursoren eingelassen werden. Der kupfergedichtete CF-Flansch wird in Hochvakuumapparaturen aufgrund der geringen Leckrate und hohen Temperaturstabilität eingesetzt. Der Mantel wurde aus Edelstahl (WN. 1.4401) gefertigt, besitzt an der Unterseite einen DN160 CF-Flanschanschluss, an der Oberseite einen DN160 ISO-K-Flanschanschluss und zu drei Seiten insgesamt fünf DN16 CF-Flanschanschlüsse. In der Mitte ist eine Verengung eingeschweißt, welche als Auflage für den Substrathalter dient. Der obere ISO-K-Flansch dient neben der Zuführung des Schwingquarzes und Montage eines Vakuummeters als Schleuse für die Reaktionskammer. Die O-Ringdichtung des Flansches ist aus EPDM (Ethylen-Propylen-Dien) und temperaturstabil bis 180 °C. Alle drei Bauteile wurden von der Firma VACOM Vakuum Komponenten & Messtechnik GmbH nach Zeichnungen gefertigt, siehe Anhang B.

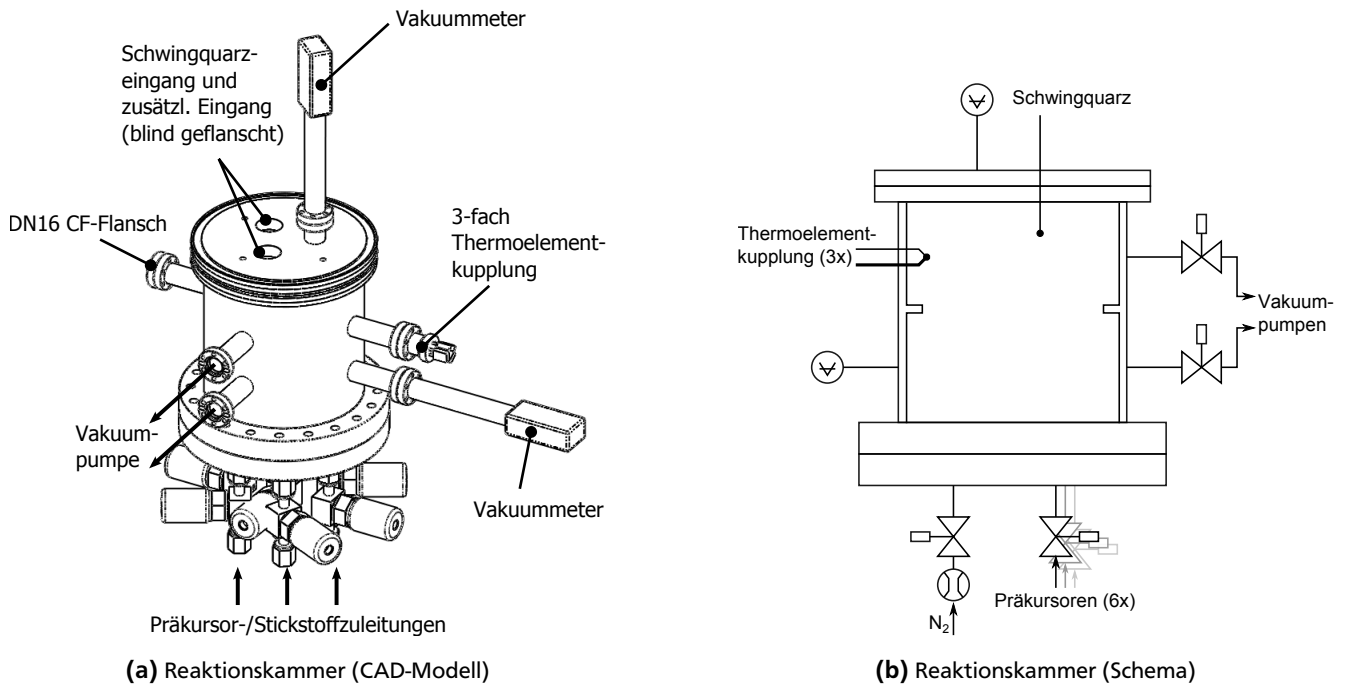


Abbildung 8: (a) Freistehendes CAD-Modell der Reaktionskammer, ohne Ventile zur Vakuumpumpe dargestellt. (b) Schematische Zeichnung der Reaktionskammer.

Um die Proben mittig in der Reaktionskammer zu halten, wurde ein Substrathalter für Pulver- und Membranproben konstruiert. Dieser besteht aus drei verschraubbaren Edelstahl-Zylindern (Innen-/Außendurchmesser 60/90 mm, Höhe mittlerer Haltering 5 mm). Pulverproben werden durch Glasfaserfilterpapiere (MN85/70 BF, Macherey-Nagel, max. 200 °C) im Inneren des Zylinders gehalten. Membranen können zwischen den Zylindern eingeklemmt werden. Da dieser Substrathalter einen Außendurchmesser von 90 mm aufweist, muss er zusätzlich in der Mitte der Reaktionskammer gehalten werden. Dies wurde durch zwei Vierkantstäbe (Länge = 170 mm, Seitenlänge = 10 mm) aus Aluminium realisiert.

Die technische Zeichnung des Substralthalters ist in Anhang B enthalten.

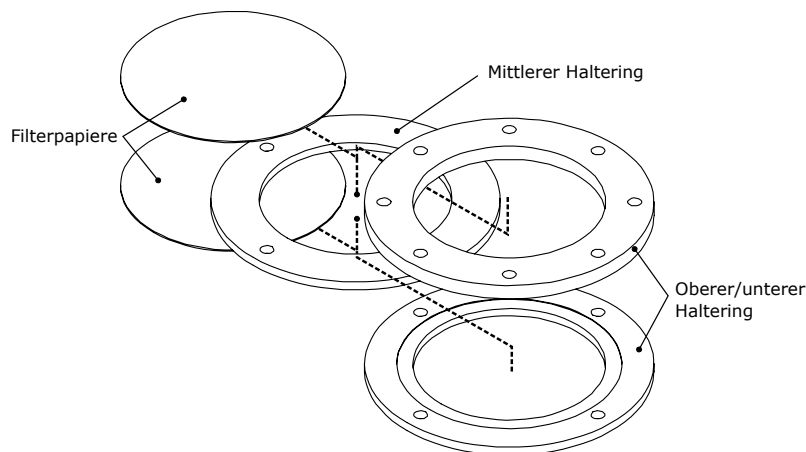


Abbildung 9: Schematische Explosionsansicht des Substrathalters für die beschichteten Polymermembranen und Pulversubstrate. Die Pulver werden durch zwei Filterpapiere gehalten, welche den inneren Zylinder verschließen. Schrauben und Muttern zum Verbinden wurden nicht dargestellt.

Druckmessung und *in situ*-Prozesskontrolle

Der Druck wird in der Reaktionskammer über zwei baugleiche Pirani-Vakuummeter (Modell LH-230037 von Vacom) im Mantel und im oberen Flansch gemessen. Pirani-Vakuummeter ermitteln den Druck durch die Heizleistungsabgabe eines Heizdrahtes an die umgebende Gasatmosphäre. Aufgrund des physikalischen Wirkprinzips müssen sie auf eine Gasart (hier Stickstoff) kalibriert werden. Es ist zu erwarten, dass der Heizdraht im Prozess auch beschichtet wird, weswegen bei diesem Modell der Draht bei Bedarf gewechselt werden kann.

Zur *in situ*-Prozesskontrolle wird der Schwingquarzhalter DCS-B0F38 und das -messgerät 782-QPod (beides Inficon) eingesetzt. Dieses ist in einer Prozessöffnung des oberen Flansches eingesetzt. Der Schwingquarzhalter kann bis zu einer Temperatur von 165 °C ohne Kühlung ausgeheizt, jedoch nicht betrieben werden. Das obere Temperaturlimit bestimmt der Schwingquarz. Um bei erhöhter Umgebungstemperatur messen zu können, ist es möglich, den Schwingquarzhalter von außen zu kühlen. Wegen der Überlegungen in Kapitel 2.1 wird dies in dieser Arbeit jedoch nicht genutzt, da die Substrattemperatur den ALD-Prozess beeinflusst. Verwendet werden beidseitig goldbeschichtete Quarze (Nr. 008-010-G10 von Inficon) mit einer Ausgangsfrequenz von 6 MHz. Laut Hersteller sind diese für einen Prozess bei ≈ 70 °C optimiert.

Pumpenstrang und Vakuumpumpe

Der Pumpenstrang beginnt zweigeteilt an der Reaktionskammer, um diese separat abpumpen zu können, siehe Abbildung 10. Bis zur Flüssig-N₂-Kühlfalle (LN₂) ist der Pumpenstrang mit DN16 CF-Flanschverbindungen ausgeführt und komplett temperierbar bis 150 °C. Diese Temperaturgrenze geben die zwei pneumatischen und das manuelle Vakuumventil vor. Zu Beginn des unteren Stranges ist eine blindgeflanschte Abzweigung angebracht, welche im ursprünglichen Aufbau für einen Bypass zwischen unterer und oberer Reaktionskammerhälfte vorgesehen war. Nach ersten Beschichtungsexperimenten wurde dieser als überflüssig erkannt und entfernt. Das manuelle Vakuumventil zwischen den beiden pneumatischen Ventilen und der LN₂-Kühlfalle dient einer manuellen Kontrolle des Gasflusses in und aus der Reaktionskammer zur Pumpe ohne Steuercomputer und kann in sehr begrenztem Maß das effektive Saugvermögen der Pumpe regeln. Die LN₂-Kühlfalle dient der Kondensation überschüssiger Präkursoren und Prozessnebenprodukten. Diese und der nachgeschaltete Partikelfilter reduzieren die Chemikalienbelastung der ölgedichteten Drehschieberpumpe RV12 (Edwards GmbH), welche viele der nicht herausgefilterten Chemikalien im Pumpenöl bindet. Dies dient dazu, das Wartungsintervall der Pumpe zu verlängern. Um eine Rückdiffusion des Pumpenöls in die Reaktionskammer zu minimieren, wird mit dem Gasballast an der Vakuumpumpe gearbeitet und ein Öldiffusionsfilter in der Ansaugleitung vorgeschaltet. Sowohl der Pumpenstrang als auch die Reaktionskammer können durch ein manuelles Belüftungsventil an der LN₂-Kühlfalle mit

Atmosphäre belüftet werden. Neben dem zweigeteilten Pumpenstrang von der Reaktionskammer zur LN_2 -Kühlfalle sind zwei Bypässe von den Präkursorzuleitungen zur Kühlfalle integriert worden. Diese werden auf Seite der Kühlfalle durch jeweils ein manuelles Schmetterlingsplattenventil und auf Seite der Präkursoren durch pneumatische Ventile geöffnet. Dabei teilen sich jeweils drei Präkursoren einen Bypass zur Kühlfalle. Diese Umgehung der Reaktionskammer wurde implementiert, um einzelne Präkursorleitungen separat spülen oder evakuieren zu können.

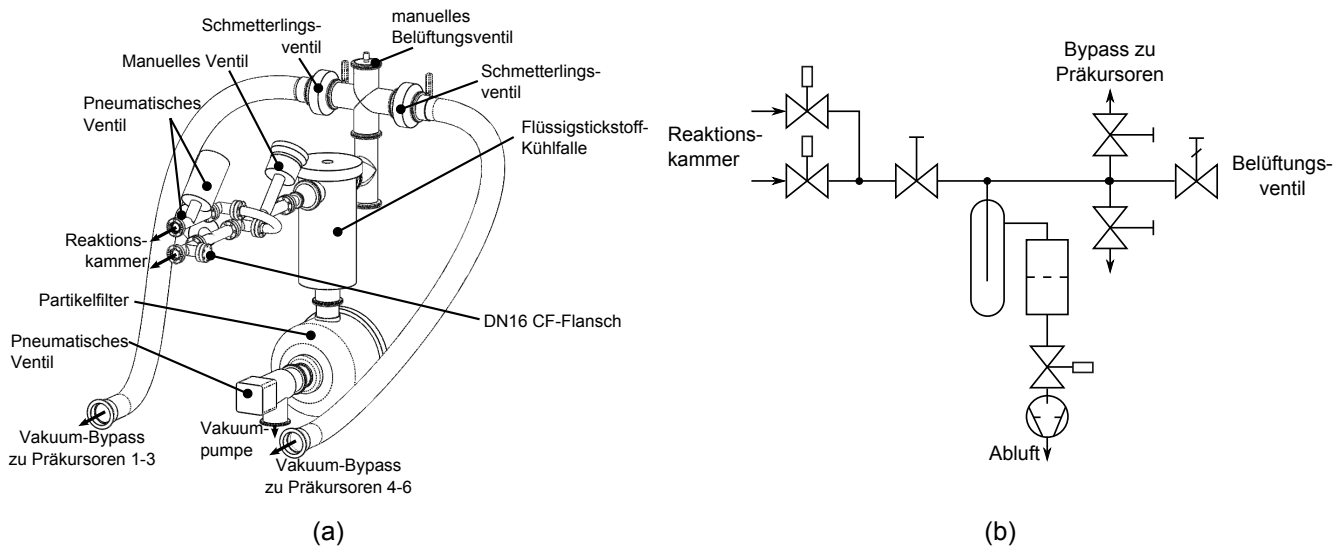


Abbildung 10: (a) CAD-Modell und (b) schematische Darstellung des Pumpenstrangs zwischen der Reaktionskammer und der Vakuumpumpe.

Ventilsteuerung

Alle pneumatischen Ventile werden über eine zentrale Steuerelektronik angesprochen. Diese schaltet intern ein Relais, welches ein elektromechanisches 3/2-Wegeventil schaltet. Die Steuerelektronik wurde selbst entwickelt und basiert auf dem Mikrocontroller AT-Mega 32 der Firma Atmel [31]. Dieser ist über eine RS232-Schnittstelle mit dem Mess- und Steuercomputer verbunden. Die Steuerelektronik kann 24 Relais ansteuern, aufgeteilt auf drei separaten Platinen mit jeweils acht Relais. Jedes Relais zeigt seinen Schaltzustand durch eine rote LED in der Frontplatte der Steuerelektronikbox an. Die Firmware der Steuerelektronik ist in der Programmiersprache C geschrieben und kann eine interne Timerfunktion des Mikrocontrollers ansprechen, die es erlaubt, ein Ventil nur für einen bestimmten Zeitraum (< 1 s) in einen neuen Zustand zu schalten. Diese Funktion ermöglicht kurze definierte Öffnungszeiten von Ventilen ohne auf eine weitere Datenübertragung vom Mess- und Steuercomputer angewiesen zu sein. Genutzt wird diese Funktion in dieser Arbeit, um z.B. die Präkursoren über eine definierte Zeit zu dosieren.

Die Schaltpläne sowie der Quellcode der Firmware sind im Anhang C abgedruckt.

Temperatursteuerung und -messung

Die Ansteuerung der einzelnen Heizkreise wurde über separate PID-Temperaturregler (PID = Proportional-, Integral- und Differentialregelung) realisiert. Diese sind mit einem RS485-Bussystem [32] mit dem Mess- und Steuercomputer verbunden und können über das Modbus-Protokoll angesteuert werden [33]. Einzelne PID-Temperaturregler wurden gewählt, um die Wartung zu erleichtern, da einzelne Module ausgetauscht werden können ohne die Funktion der ALD-Anlage zu beeinträchtigen. Die PID-Temperaturregler nutzen eine Zweipunkt-Regelung, um jeweils ein Solid State Relay (SSR) anzusteuern, welches 230 V Netzspannung zur Versorgung der Heizkreise bereitstellt. Typ K-Thermoelemente (Genauigkeit ± 1 °C) werden zur Temperaturmessung verwendet. Vorgesehen sind zehn PID-Temperaturregler, wobei der RS485-Bus zu weiteren durchgeschleift werden kann, um diese Zahl bei Bedarf zu erhöhen. Neben der Temperaturregelung wird

einer der Regler dazu verwendet, die Substrattemperatur in der Reaktionskammer zu messen und im Steuerprogramm zu protokollieren.

Mess- und Steuercomputer mit Steuerprogramm

Das Steuerprogramm dient dazu, Beschichtungsprogramme zu erstellen, auszuführen und Messwerte von den in der ALD-Anlage integrierten Messsystemen aufzuzeichnen. Das Programm wurde in der Programmiersprache Python 2.7.8 geschrieben, welches eine betriebssystemübergreifende Programmierplattform darstellt. Die grafische Oberfläche wird durch die wx-Widget-Klasse bereitgestellt. Die Ansteuerung der Hardware (Ventilsteuerung, Temperaturregelung) und das Auslesen der Messwerte wurde über selbstgeschriebene Treiber realisiert. Bei der Programmentwicklung wurde besonderer Wert auf die einfache Umsetzung neuer Beschichtungsprozesse gelegt, welche flexibel an die jeweilige Fragestellung angepasst werden können. Ebenso wurde auf die einfache Integration von zusätzlichen Komponenten an der Anlage geachtet, ohne den Programmcode anpassen zu müssen. Das Steuerprogramm unterstützt die Ventilsteuerung über die Relaiskarten, die PID-Temperaturregler, welche auch zur Temperaturmessung eingesetzt werden können, die Vakuummeter, die Ansteuerung eines Massenflussreglers und eines Schwingquarzes. Zudem können die Messwerte während der Beschichtung protokolliert und dargestellt werden. Die Programmierung eines Beschichtungsprozesses erfolgt im Steuerprogramm über eine grafische Prozesstabelle.

Das Beschichtungsprogramm sowie alle freien Programmpakete sind auf dem beiliegenden Datenträger enthalten.

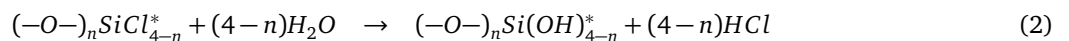
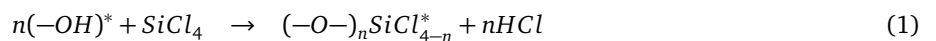
3 SiO₂-Abscheidung

Aufgrund seiner elektrisch isolierenden, chemisch inerten Eigenschaften und seiner hohen Temperaturstabilität ist Siliziumoxid (SiO₂) von technologischem Interesse für eine Vielzahl von Anwendungen in der Halbleitertechnologie, als Trägermaterial für Katalysatoren oder als Diffusionsbarriere für Polymere. Dabei ist es möglich, das Oxid je nach Anforderung durch eine große Bandbreite von Prozessen auf Oberflächen abzuscheiden, z.B. mittels Sputtern, PVD, CVD, Sol Gel-Synthese oder ALD. Die Abscheidung von dünnen SiO₂-Schichten auf anorganische oder organische Substrate bietet die Möglichkeit, seine vorteilhaften Eigenschaften auf diese zu übertragen oder neue Materialkombinationen zu schaffen. In diesem Kapitel wird die Abscheidung und Charakterisierung von SiO₂ auf geätzten Ionenspurmbranen mit einem hohen Aspektverhältnis und geringer Oberfläche, sowie auf mesoporösem SBA-15 mit hoher spezifischer Oberfläche beschrieben.

3.1 Literaturübersicht und angewandter Prozess

SiCl₄ und H₂O

Weit verbreitet ist die Nutzung von Siliziumtetrachlorid (SiCl₄) und Wasser (H₂O) zur ALD-Abscheidung von SiO₂. Diese Präkursorkombination wurde erstmals von Sneh *et al.* im Temperaturbereich von 330-530 °C mit einer Schichtwachstumsrate von 0,011 nm/Zyklus auf Si-Wafern angewendet [34]:



Die Oberflächenspezies sind mit * gekennzeichnet.

Um die Abscheidung bei Raumtemperatur durchführen zu können, wurden beide Präkursoren mit Ammoniak (NH₃) [35] oder Pyridin (C₅H₅N) [36] katalysiert. Nachteilig ist, dass beide vorgeschlagenen Katalysatoren mit dem Reaktionsprodukt Hydrogenchlorid (HCl) Salze bilden können. Ein Nebeneffekt war eine höhere Schichtwachstumsrate von ≈ 0,2 nm/Zyklus. Du *et al.* haben den Einsatz von Pyridin untersucht und kamen zu dem Ergebnis, dass die Abscheidetemperatur nicht über 50 °C steigen sollte. Über 50 °C nimmt die Schichtwachstumsrate stark ab und liegt bei ≈ 80 °C bei null [23].

TEOS und H₂O

Um die oben erwähnte Salzbildung zwischen dem Katalysator und dem Nebenprodukt HCl zu vermeiden, untersuchten Ferguson *et al.* den Einsatz von Tetraethoxysilan (TEOS, Si(OCH₂CH₃)₄) mit H₂O, katalysiert durch NH₃ [37]. Als Reaktionsprodukt wird Ethanol gebildet. Als Substrate dienten BaTiO₃- und ZrO₂-Partikel, welche bei Raumtemperatur beschichtet wurden. Die resultierende Schichtwachstumsrate wurde mittels TEM-Aufnahmen zu 0,07-0,08 nm/Zyklus ermittelt.

BDMAS oder TDMAS und O₃

Kamiyama *et al.* zeigten, dass sowohl Bis(dimethylamino)silan (BDMAS, SiH₂(N(CH₃)₂)₂) als auch Tris(dimethylamino)silan (TDMAS, SiH(N(CH₃)₂)₃) und O₃ als Oxidationsmittel für ALD-Abscheidungen nutzbar sind [38]. Beschichtet wurde ein Si-Wafer mit einer 0,8 nm dicken SiO₂-Schicht bei 275 °C. Interessant ist dabei, dass die Schichtwachstumsrate zwar konstant, jedoch von dem Partialdruck des Präkursors abzuhängen scheint. Dabei wurde für BDMAS eine Wachstumsrate von 0,031 nm/Zyklus (133 Pa) bis 0,118 nm/Zyklus (665 Pa) und für TDMAS von 0,021 nm/Zyklus (133 Pa) bis 0,077 nm/Zyklus (665 Pa) ermittelt.

In dieser Arbeit wurden die Präkursoren SiCl₄ und H₂O, katalysiert durch Pyridin, verwendet. Entscheidend hierfür war der kleinere Moleküldurchmesser von SiCl₄ (≈ 0,4 nm [39]) im Vergleich zum TEOS (≈ 0,9 nm [39]) und die vergleichsweise niedrige Abscheidetemperatur gegenüber BDMAS oder TDMAS, welche es erlaubt, temperatursensitive Substrate

(z.B. Polymermembranen) zu beschichten. Statt Ammoniak wurde Pyridin gewählt, da dieses günstiger mit ausreichender Reinheit zu erwerben ist. Da der Katalysator auch in der SiCl_4 -Phase des Beschichtungsprozesses eingesetzt wird, ist besonders eine Verunreinigung mit Wasser problematisch. Dieses würde nach den obigen Gleichungen direkt reagieren und zu einer kontinuierlichen Schichtabscheidung wie im CVD-Prozess führen.

3.2 SiO_2 -Abscheidung auf geätzte Ionenspurmembranen

Membranen haben ihre technische Anwendung häufig in der Filtration, welche auf Permeation oder größen- bzw. ladungsselektivem Durchfluss beruht. Entscheidend für die Einsetzbarkeit ist die Beständigkeit gegenüber dem zu filtrierenden Medium und den Umgebungsbedingungen wie Druck und Temperatur. Bezogen auf eine größenselektive Anwendung ist weiterhin sicher zu stellen, dass der Porendurchmesser kleiner als der herauszufilternde Partikel ist. ALD ist gerade für diese Anwendung geeignet, da sich viele Membranarten durch kleine Poren oder hohe Aspektverhältnisse auszeichnen. Eine homogene Oberflächenbeschichtung, wie z.B. SiO_2 , welche temperaturstabil ist und als chemisch inert gilt, eröffnet die Möglichkeit, für unbeständige Materialien neue Einsatzbereiche zu erschließen.

In dieser Arbeit wurden poröse Polycarbonat-Membranen (unbehandelte Membranen von Mobay Chemical Corporation), welche am GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH präpariert wurden, mit SiO_2 beschichtet. Zur Präparation wurden $\approx 30\ \mu\text{m}$ dicke Polycarbonat-Membranen mit Goldionen, welche eine kinetische Energie von 2 GeV aufwiesen, beschossen. Aufgrund des Bremsvorgangs der Ionen erzeugt die Energieabgabe eine lokale Veränderung im Membranmaterial, welche nach beidseitiger UV-Belichtung (jeweils 1 h) in 6 mol/l NaOH bei 50 °C anisotrop freigeätzt wurden. Die Anzahl der Ionen-Ereignisse ist steuerbar von 1 bis 10^{11} Ionen/ cm^2 . Die Ätzzeit korreliert mit dem resultierenden mittleren Porendurchmesser. Für die verwendeten Membranen beträgt er $\approx 20\ \text{nm}$. Das Herstellungsverfahren ist schematisch in Abbildung 11 dargestellt. Ziel des ALD-Prozesses ist die homogene Beschichtung der Poren, was durch die Charakterisierung mit verschiedenen Methoden überprüft wurde. Besonders interessant ist dabei eine konstante Schichtwachstumsrate pro Zyklus, welche einen Hinweis auf eine vollständige ALD-Reaktion in den Membranporen liefert. Zu diesem Zweck wurden mit dem gleichen Beschichtungsprogramm Si<100>-Wafer als Vergleichssystem zur Schichtdickenkontrolle beschichtet. Die Dicke der SiO_2 -Schicht auf den Si-Wafern wurde mittels Ellipsometrie ermittelt.

Die Inhalte dieses Kapitels wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Stühn (Festkörperphysik, Technische Universität Darmstadt, Methode SAXS) und der Arbeitsgruppe Trautmann (Materialforschung, GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH, Membranpräparation und Methode REM/TEM) angefertigt und publiziert [40].

Beschichtet wurden alle Proben in der selbstgebauten ALD-Anlage. Die Prozesstemperatur an der Probe war 55 °C (Wandtemperatur 60 °C), der Basisdruck in der Reaktionskammer lag bei $\approx 1,6\ \text{mbar}$. Als Präkursoren kamen SiCl_4 (Sigma Aldrich, 99,998 %) und deionisiertes Wasser zum Einsatz. Die Reaktionen beider Präkursoren wurden durch den vorherigen Einlass von Pyridin (Sigma Aldrich, 99,9 %, wasserfrei) in die Reaktionskammer katalysiert. Ein Zyklus besteht aus:

1. Dosierung Pyridin, Haltezeit 5 s
2. Dosierung SiCl_4 , Haltezeit 60 s
3. Spülen mit N_2 für 70 s
4. Dosierung Pyridin, Haltezeit 5 s
5. Dosierung H_2O , Haltezeit 60 s
6. Spülen mit N_2 für 70 s

Um eine Kontamination der Pyridin-Zuleitung mit den Präkursoren zu vermeiden, wurde Pyridin 5 s vor $\text{SiCl}_4 / \text{H}_2\text{O}$ in die Reaktionskammer eingelassen.

Analysiert wurden mit 28, 56, 84 und 112 Zyklen beschichtete Proben.

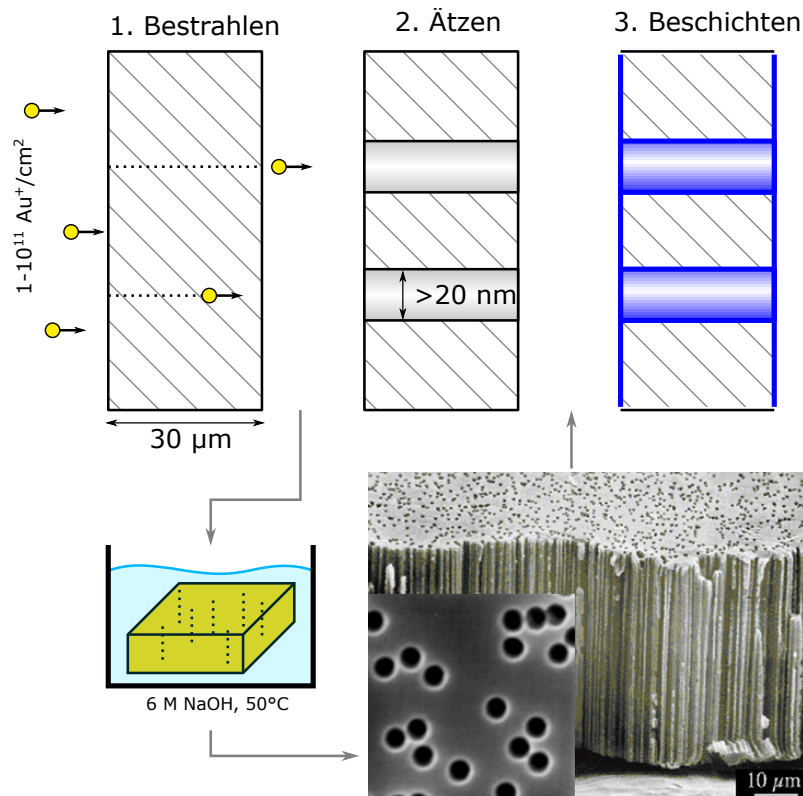


Abbildung 11: Schematischer Ablauf zur Herstellung von geätzten Ionenspurmembranen mit anschließender ALD-Beschichtung. (1) Beschuss von Au^+ führt zu lokal geänderten Materialeigenschaften. (2) Ionenspuren können anisotrop geätzt werden, wobei der resultierende Porendurchmesser eine Funktion des Materials und der Ätzzeit ist. (3) Eine homogene ALD-Beschichtung auf allen Oberflächen, inklusive des Porenman- tels, wird erzielt.

3.2.1 Schichtzusammensetzung und Wachstumsmechanismus

Die Proben wurden mittels XPS und DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) untersucht, um Aufschluss über die Schichtzusammensetzung und den Wachstumsmechanismus zu erhalten (siehe auch Anhang A).

XPS

Da der XPS-Messbereich größer als die Probe war, wurde diese auf ein vorher vermessenes Goldsubstrat gelagert. Dies erlaubte die Spektrenanteile des Untergrundes (Gold-Substrat) aus den Ergebnisspektren zu entfernen, was die Analyse des (beschichteten) Polycarbonats erlaubte. Analysiert wurde immer die raue Seite der Membranen. Als Referenzprobe diente eine poröse Membran, welche nicht beschichtet wurde, siehe Abbildung 12 (a).

Die XPS-Auswertung zeigt, dass die Oberfläche bei den beschichteten Proben aus Silizium, Sauerstoff und Kohlenstoff besteht. Zum Vergleich wurden die Bindungsenergien aller beschichteten Proben auf das Si^{4+} 2p-Signal von SiO_2 bei 103,3 eV kalibriert (verschoben). Die Referenzprobe wurde über die zwei charakteristischen Sauerstoffspezies an die Kalibrierung angepasst, siehe Abbildung 12 (c). Nach der Kalibrierung konnte durch den relativen Abstand der Bindungsenergie und das Verhältnis der at-% des Si 2p- und O 1s-Signals bestimmt werden, dass die Siliziumoxidschicht als SiO_2 vorliegt, siehe Tabelle 2. Der hohe jedoch relativ konstante Kohlenstoffanteil ist ein Indiz dafür, dass dieser in die Schicht eingebaut wird. Du *et al.* berichten, dass sich Pyridinsalz (Pyridin-HCl) bilden und während der Beschichtung auf der Oberfläche adsorbieren kann [23]. Obwohl erst bei der Probe mit 112 Zyklen geringe Mengen von Chlor und Stick-

stoff detektiert werden konnten, wird diese Verunreinigung auch hier vermutet. Ein Kohlenstoffbeitrag vom Polycarbonat kann für die Probe mit ≥ 56 ALD-Zyklen aufgrund der Überlagerung der O 1s-Spezies nicht mehr aufgelöst werden.

Tabelle 2: Ergebnisse der Fit-Analyse zu den (beschichteten) Polycarbonat-Proben. Die Werte geben die Atomkonzentration der Oberfläche, sowie die Bindungsenergie (Halbwertsbreite) der zugeordneten O 1s- und Si 2p-Signale an.

Proben / R.S.F.	Oberflächenzusammensetzung [at-%]						Bindungsenergie (FWHM) [eV]	
	C 1s	N 1s	Cl 2p	Si 2p	O 1s	O 1s/Si 2p	Si 2p	O 1s
	0,25	0,42	0,73	0,27	0,66			
Referenz	83	-	-	-	17	-	-	-
28	22	-	-	22	56	2,62	103,3 (2,20)	532,7 (2,14)
56	12	-	-	28	60	2,21	103,3 (2,23)	532,7 (2,17)
84	19	-	-	24	57	2,30	103,3 (2,05)	532,7 (2,12)
112	19	1	1	25	54	2,12	103,3 (1,98)	532,7 (2,00)

Mit Hilfe der Literatur [41] wurde das Detailspektrum des Polycarbonatuntergrundes im C 1s- und O 1s-Signal der Probe mit 28 Zyklen Beschichtung untersucht. Dabei konnten im O 1s-Detailspektrum die verschiedenen Polycarbonatspezies identifiziert werden, siehe Abbildung 12 (b). Über die at-%-Verhältnisse ($O_1:O_2 = 2:1$) und unter Zuhilfenahme der Position und Halbwertsbreite des O 1s-Signals der Si-O-Si-Bindung konnten die zwei Sauerstoffspezies des Polycarbonats quantifiziert werden. Dabei konnte das gesamte O 1s-Signal der beschichteten Probe über die Einzelsignale der drei Sauerstoffspezies beschrieben werden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass bei der Abscheidung keine messbare chemische Bindung zwischen dem Polycarbonat und der SiO_2 -Beschichtung gebildet wird. Stattdessen wird nach dem von Wilson *et al.* publizierten Modell davon ausgegangen, dass die ALD-Beschichtung unterhalb der Polymeroberfläche Wachstumskeime ausbildet und die Beschichtung anschließend herauswächst und eine geschlossene Schicht bildet [42].

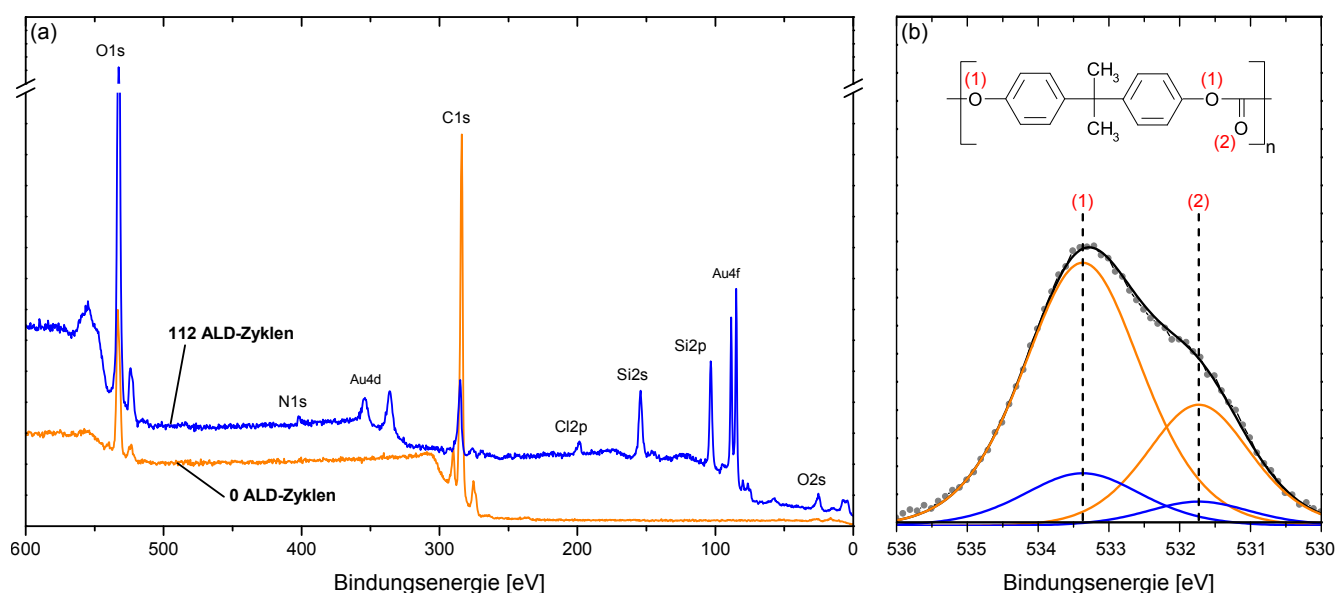


Abbildung 12: (a) Nicht bearbeitete Übersichtsspektren der Referenzprobe und der Probe mit 112 SiO_2 ALD-Zyklen, mit Gold-Untergrund. (b) O 1s-Detailspektrum der Polycarbonat-Referenz (orange) und der Probe mit 28 ALD-Zyklen (blau). Zur besseren Übersicht wurde die Si-O-Si-Spezies in (b) nicht dargestellt.

Wilson *et al.* untersuchten die ALD-Abscheidung von Al_2O_3 (Präkursoren Trimethylaluminium (TMA) und H_2O) auf verschiedenen Polymerfilmen [42]. Diese Polymerfilme wurden durch spin-coating auf Schwingquarze aufgebracht. In Verbindung mit FTIR-Ergebnissen über die Abscheidung von Al_2O_3 (Präkursoren TMA und H_2O) auf Polyethylen-Partikel mit niedriger Dichte von Ferguson *et al.* wurde das Wachstumsmodell für ALD-Schichten auf Polymeren entwickelt (siehe Abbildung 13) [43]. Die FTIR-Ergebnisse geben keinen Hinweis auf eine chemische Bindung zwischen dem Polyethylen und der wachsenden ALD-Schicht. Es wurde geschlussfolgert, dass sich Wachstumskeime ausbilden, welche bei ausreichender Größe eine geschlossene Schicht bilden. Das Modell beschreibt die Bildung der Keime im Bereich Oberfläche (kein Skalierung in der Literatur gegeben). Dies erscheint plausibel, da ein Polymer aufgrund von Kettenverzweigungen eine geringere Dichte als andere Feststoffe besitzt.

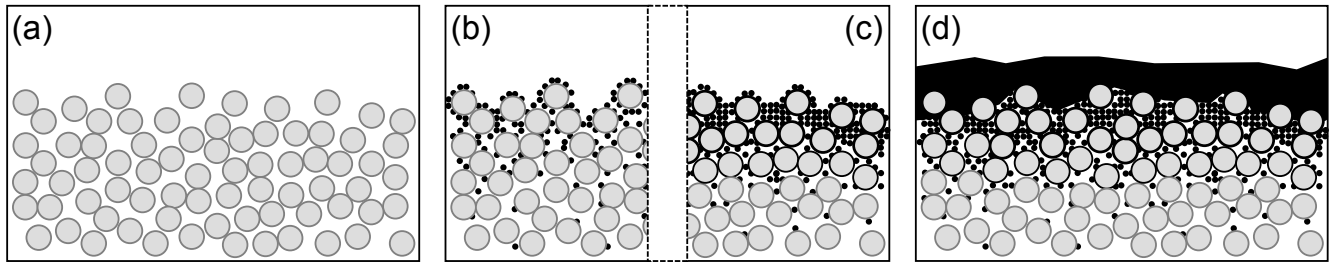


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Wachstumsmodells von ALD-Schichten auf Polymeren. (a) Querschnitt durch die Polymeroberfläche mit grau dargestellten Polymerketten. (b) Ausbildung von Wachstumskeimen im Bereich der Oberfläche durch die alternierende Abscheidung von TMA und H_2O zwischen den Polymerketten. (c) Wachstumsbeginn der Al_2O_3 -Schicht an den Keimen. (d) Ausbilden einer geschlossenen Schicht durch Verschließen der Poren zwischen den Polymerketten. Modifizierte Darstellung nach [42].

DRIFTS

Da IR-Spektroskopie sehr sensitiv gegenüber Hydroxy-Gruppen ist, wurde versucht, Si-OH auf den beschichteten Membranen nachzuweisen. Zu diesem Zweck wurde die Probe vor der Messung 60 min bei 120 °C in Stickstoffatmosphäre (99,999 %) getrocknet und anschließend mittels DRIFT-Spektroskopie vermessen. Aufgrund der geringen Oberfläche konnten keine Hydroxy-Gruppen nachgewiesen werden. Jedoch wurden im Bereich von 1200-1000 cm^{-1} Veränderungen im Spektrum nachgewiesen, welche auf asymmetrische Si-O-Si-Schwingungen zurückzuführen sind (siehe Abbildung 14) [44]. Die Banden bei 1019, 1084 (para-substituierte Phenylgruppe) und 1170 cm^{-1} (C-O-C Streckschwingung des Esters) werden dem Polycarbonat zugeordnet [45].

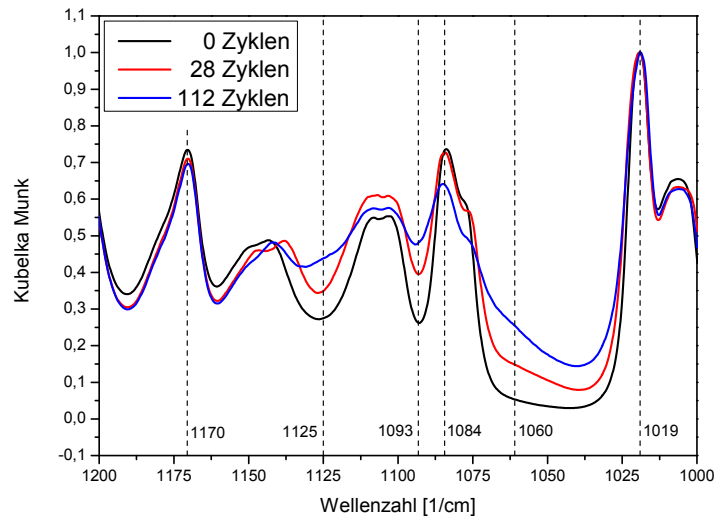


Abbildung 14: DRIFT-Spektren der Referenzprobe (schwarz) und von Proben nach 28 (rot) und 112 (blau) ALD-Zyklen. Die Spektren sind auf die Bande bei 1019 cm^{-1} normiert. (Bandenzuordnung siehe Text.)

3.2.2 Morphologie und Homogenität der Beschichtung

Zur Überprüfung des Porendurchmessers und der Homogenität der Beschichtung in den Poren wurden Untersuchungen mittels REM/TEM (Arbeitsgruppe Trautmann, Materialforschung, GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH) und SAXS (Arbeitsgruppe Stühn, Festkörperphysik, Technische Universität Darmstadt) an den beschichteten Proben durchgeführt.

Elektronenmikroskopie

Zur Untersuchung im Elektronenmikroskop wurden die Polycarbonatanteile der beschichteten Membranen in Dichlormethan (CH_2Cl_2) aufgelöst und die zurückbleibenden Beschichtungen auf Kupfernetz-Probenträgern für Transmissionselektronenmikroskopie platziert. Abbildung 15 (a) zeigt eine REM-Aufnahme, welche ein Bündel der erhaltenen SiO_2 -Röhren zeigt. Die Bemaßung der Röhren zeigt, dass diese $\approx 30\text{ }\mu\text{m}$, entsprechend der ursprünglichen Membrandicke, lang sind. Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 15 (b-e) zeigen für alle Beschichtungen (28-112 ALD-Zyklen) röhrenartige Strukturen mit einer homogenen Wand (dunkel) und einem offenen Kanal. Diese Wandstärke wird auch entlang der gesamten SiO_2 -Röhre gefunden. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Membranporen homogen über die komplette Länge beschichtet wurden.

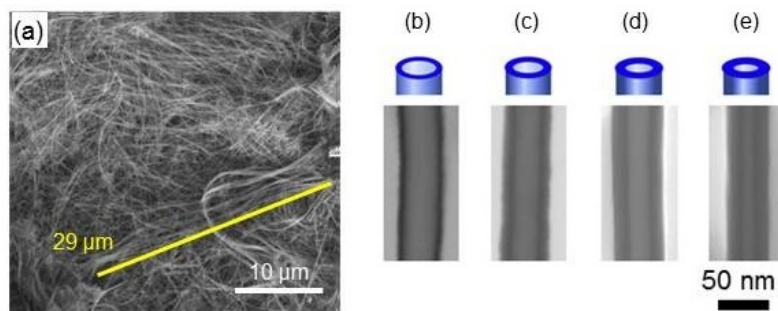


Abbildung 15: (a) REM-Bild nach Auflösung der beschichteten Polymermembran mit 56 SiO_2 ALD-Zyklen. Die Nanoröhren zeigen ein elastisches Verhalten. (b-e) TEM-Aufnahmen jeweils einzelner Nanoröhren nach 28, 56, 84 und 112 ALD-Zyklen.

SAXS

Abbildung 16 zeigt SAXS-Messungen für die unbeschichtete Referenz-Membran und die beschichtete Probe mit 56 SiO₂-Zyklen. Die klaren Oszillationen deuten an, dass die Verteilung des Porendurchmessers klein ist. Die Verschiebung der Oszillations-Maxima zu höheren q-Werten (roter Pfeil in Abbildung 16 (a)) bei der beschichteten Probe weist auf eine Abnahme der Porenradien hin. Um die Wanddicke der SiO₂-Röhren zu bestimmen, wurden die SAXS-Messungen nach einem von Kuttich *et al.* publizierten Core-Shell-Modell für zylindrische Poren ausgewertet [46].

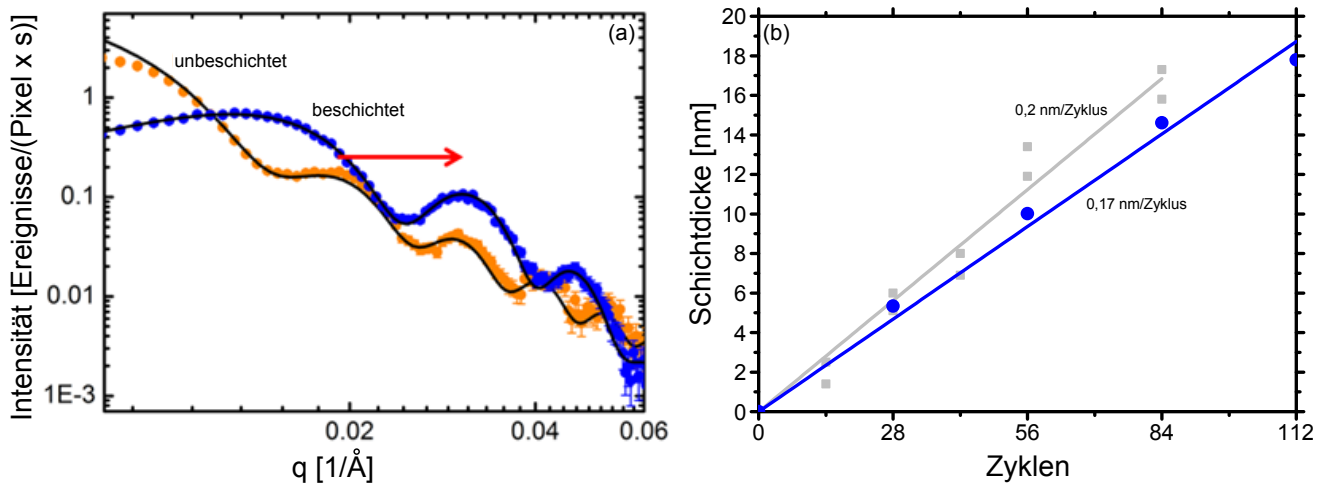


Abbildung 16: (a) SAXS-Messungen an unbeschichteten und mit 56 SiO₂ ALD-Zyklen beschichteten Polycarbonat-Membranen mit Modellauswertung (jeweils schwarz). (b) Auftragung der mit SAXS ermittelten SiO₂-Schichtdicken (blau) und mittels Ellipsometrie ermittelte Schichtdicken auf planaren Si<100>-Wafern (grau) zum Vergleich.

3.3 SiO₂-Abscheidung auf SBA-15

Eine verbreitete Methode zur Selektion von Stoffen ist die Filtration, welche neben einer Größenselektion beispielsweise auch auf einer Ladungsselektion beruhen kann. Wie die nachfolgende Literaturübersicht zeigt, ist es mit dem ALD-Prozess möglich, Porendurchmesser für eine gesteigerte Selektivität in der Größenordnung von Molekülen und Atomen anzupassen. Ein Beispiel für die Ladungsselektion kann die Modifikation der Oberflächenenergie, welche sich auf die makroskopische Benetzungseigenschaft auswirkt, darstellen. Mesoporöse Pulver, wie z.B. SBA-15, bieten sich aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche und der homogenen Porendurchmesserverteilung u.A. für solche Applikationen an. Die Möglichkeit die Oberfläche dabei ohne eine Verschließung der Poren zu beschichten ist von großer technologischer Bedeutung.

Literaturübersicht

Zur Verringerung der Porendurchmesser scheideten McCool *et al.* SiO₂ auf mesoporöse Siliziumoxidmembranen mittels ALD ab [47, 48]. Das Substratmaterial wurde durch Tauchbeschichtung (engl. *dip coating*) in einer makroporösen Aluminiummembran verankert und wies einen mittleren Ausgangsdurchmesser von 3,6 nm auf. Als Präkursoren wurden SiCl₄ und H₂O eingesetzt, die Präkursorreaktionen wurden durch Pyridin katalysiert. Die Beschichtungen wurden im Fluss durch die poröse Membran bei Oberflächentemperaturen bis 80 °C durchgeführt. Ziel der Beschichtung war die Verringerung des mittleren Porendurchmessers auf ≈ 1 nm mit 20 ALD-Zyklen, um die Bedingungen Knudsen-Diffusion bereit zu stellen. Die beschichteten Membranen wurden für Permeations- und Gasseparations-Untersuchungen (z.B. H₂ und CH₄)

genutzt. Die Untersuchungen zeigten dabei jeweils erhöhte Selektivität für die Test-Gase (z.B. Gasgemisch aus Stickstoff und Argon).

Synthese, Beschichtung und Experiment

SBA-15 wurde analog zu der publizierten Vorgehensweise von Zhao *et al.* synthetisiert [49]. 4 g Pluronic® P-123 Surfactant (BASF) wurden in 120 ml 2 mol/l HCl und 30 ml deionisiertem Wasser bei 35 °C in einer Polypropylen-Flasche gelöst. Anschließend wurden 8,5 g TEOS (Tetraethylorthosilikat, Sigma Aldrich, $\geq 99,0\%$) hinzugefügt und weitere 20 h bei 35 °C gerührt. Danach wurde das Gemisch für 24 h bei 85 °C gelagert, im Anschluss filtriert und das Pulver für 12 h bei 550 °C kalziniert (Heizrate 1,5 °C/min, unregelte Abkühlung).

Die ALD-Beschichtungen mit SiO₂ wurden analog zu Kapitel 3.2 durchgeführt. Die N₂-Physisorptionsmessung des unmodifizierten SBA-15 ergab eine spezifische Oberfläche von $\approx 591 \text{ m}^2/\text{g}$ mit einem mittleren Porendurchmesser von 5,2 nm (siehe Tabelle 4). Beschichtet wurden jeweils 30 mg SBA-15 (Oberfläche $\approx 18 \text{ m}^2$). Hierzu wurde das SBA-15 im Probenhalter zwischen zwei Glasfaserfilterpapieren (MN85/70 BF, Macherey-Nagel) gehalten. Um eine homogene Beschichtung zu erreichen, wurde ein Beschichtungsprogramm, analog zu Kapitel 3.2, durchgeführt. Der kleine Porendurchmesser erlaubt im Druckbereich von $\approx 1 \text{ mbar}$ ausschließlich molekulare Strömung, welche auf Stößen mit begrenzenden Wänden beruht. Aus diesem Grund wurden im Beschichtungsprogramm die Bedampfungszeiten der Präkursoren verlängert. Die Reaktion zwischen den Präkursoren und der Oberfläche generiert als Nebenprodukt HCl. Um eine deckende Monolage in jedem Zyklus zu erzeugen, wurden die jeweiligen Halbzyklen wiederholt durchgeführt (siehe Abbildung 17). Die Idee dahinter ist, dass aufgrund der großen Probenoberfläche die Poren mit steigender Wiederholung von außen nach innen beschichtet werden. Nach einem Halbzyklus soll das Spülen mit Stickstoff nicht reagierte Präkursoren (Pyridin), das entstandene HCl und das Pyridinsalz (Pyridin-HCl) aus den Poren entfernen. Wird die Selbstterminierung der reagierte Oberfläche zugrunde gelegt, können im nachfolgenden Halbzyklus die Präkursoren ohne Reaktion mit der Oberfläche tiefer in die Pore eindringen. Ein Nebeneffekt ist, dass die HCl-Konzentration jeweils gering gehalten wird, was eine Einlagerung in die Schicht vermindert.

Alle Proben wurden in der selbstgebauten ALD-Anlage beschichtet. Die Probentemperatur betrug 55 °C (Wandtemperatur 60 °C), der Basisdruck in der Reaktionskammer lag bei $\approx 1,6 \text{ mbar}$. Als Präkursoren wurden SiCl₄ (Sigma Aldrich, 99 %) und deionisiertes Wasser eingesetzt. Beide Präkursorreaktionen wurden durch den vorherigen Einlass von Pyridin (Sigma Aldrich, 99,9 %, wasserfrei) in die Reaktionskammer katalysiert. Die zeitliche Abfolge des ALD-Zyklus ist in Abbildung 17 beschrieben.

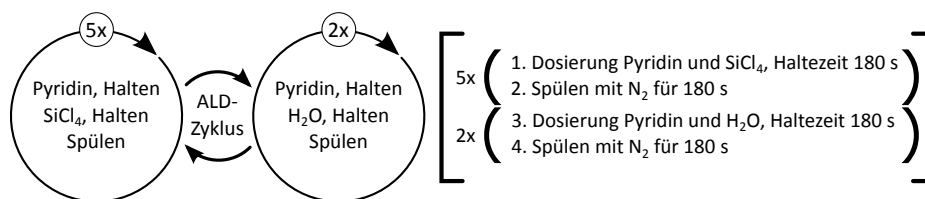


Abbildung 17: Beschreibung eines kompletten ALD-Zyklus, bestehend aus der fünfmaligen Wiederholung des SiCl₄-haltigen Halbzyklus und der zweimaligen Wiederholung des H₂O-haltigen Halbzyklus.

Um eine Kontamination der Pyridin-Zuleitung mit Präkursoren zu verhindern, wurde Pyridin jeweils 5 s vor dem Präkursor eindosiert.

Die SiO₂ beschichteten Proben sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Die DRIFTS-Messungen wurden mit dem in Anhang A beschriebenen Aufbau durchgeführt. Zu Beginn eines Messtages wurde ein Hintergrundspektrum mit pulverförmigem Kaliumbromid (KBr) aufgenommen. Sowohl der Hintergrund als auch die Proben wurden für mindestens 1 h bei 300 °C und mit 200 ml_n/min Stickstoff (99,999 %) im Durchfluss gespült. Alle Messungen wurden bei einer Messzellentemperatur von 30 °C bei anhaltendem Fluss von Stickstoff durchgeführt.

Tabelle 3: Auflistung der SiO₂ beschichteten Proben mit SBA-15-Einwage (m_0), Anzahl der ALD-Zyklen und jeweiligen SiCl₄- und H₂O-Halbzyklen.

Probe	m_0 (SBA-15) [mg]	Zyklen	SiCl ₄ -HZ	H ₂ O-HZ
#1-SiO ₂	30	3	5	2
#2-SiO ₂	30	6	5	2
#3-SiO ₂	30	9	5	2

Für die FTIR-Transmissionsmessung wurde statt des DRIFTS-Aufbaus ein Pellet-Halter für Transmissionsmessungen verwendet. Um den atmosphärischen Wasserdampf im Probenraum des Spektrometers zu vermindern, wurden sowohl die Referenz als auch die Probe nach einer Spülzeit von ≈ 2 h vermessen. Als Referenz wurden 500 mg KBr als Pellet gepresst. Vor dem Pressen der Probe wurden 3 mg SBA-15 hinzugefügt. Beide Pellets wurden mit einem Druck von ≈ 60 MPa (≈ 3 t) gepresst. Untersuchungen haben gezeigt, dass gepresstes SBA-15 sowohl spezifische Oberfläche ($928 \rightarrow 770$ m²/g bei 75 MPa) als auch Porenvolumen ($1,1 \rightarrow 0,94$ cm³/g bei 75 MPa) verliert [50]. Ein Einfluss des Pressens auf die Porenstruktur kann daher nicht (vollständig) ausgeschlossen werden. Die Transmissionspektren wurden mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ im Bereich von 350-5000 cm⁻¹ gemessen.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 18 zeigt den Vergleich zwischen der Transmissionsmessung (rot) von SBA-15 (mit KBr als Pellet gepresst) und der DRIFTS-Messung (schwarz) von SBA-15. Die Transmissionsmessung zeigt als stärkstes Signal die asymmetrischen Si-O-Si-Streckschwingungen aus dem Volumen im Bereich 1250-1050 cm⁻¹ [44]. Des Weiteren wird ein breites Signal von molekular adsorbiertem Wasser (3600-3200 cm⁻¹ [44]) und von isoliertem Si-OH bei 3746 cm⁻¹ beobachtet [44]. Die Rotationsstruktur in den Bereichen von ≈ 1800 -1500 cm⁻¹ und ≈ 4000 -3600 cm⁻¹ deuten auf Wasser in der Gasphase hin [51]. Um 2900 cm⁻¹ werden CH₂- und CH₃-Schwingungen detektiert.

Die DRIFTS-Messung an SBA-15 (schwarz) in Abbildung 18 zeigt als stärkstes Signal eine breite Bande um 1355 cm⁻¹. Die asymmetrischen Si-O-Si-Streckschwingungen aus dem Volumen (1250-1050 cm⁻¹) besitzen im Vergleich zur Transmissionsmessung nur eine schwache Intensität. Im Gegensatz zu der von Zhao *et al.* publizierten Synthese-Vorschrift [49] wurde bei der angewandten Synthese auf das Waschen des unfertigen SBA-15 vor dem Kalzinieren verzichtet. Dadurch ist es möglich, dass Kohlenwasserstoffe, wie sie in der Transmissionsmessung detektiert wurden, im SBA-15 eingelagert werden. Gallardo *et al.* untersuchten SiO₂ Sol-Gel-Filme mittels FTIR, welche mit 60 mol-% Methyltriethoxysilan (CH₃Si(OC₂H₅)₃, MTES) synthetisiert wurden [52]. Die Messungen ergaben, dass erst eine Temperatur von 650 °C die ausgebildeten Si-CH₃-Gruppen zersetzten. Vor diesem Hintergrund ist es denkbar, dass die in dieser Arbeit angewandte Synthese für SBA-15 (abschließenden Kalzinierschritt bei 550 °C für 12 h) die angelagerten Kohlenwasserstoffe nicht vollständig zersetzt. XPS-Messungen des synthetisierten SBA-15 weisen einen Gesamtkohlenstoffgehalt von < 1 at-% auf (siehe Tabelle 7 und Abbildung 25 auf S. 36). Berücksichtigt man die Informationstiefe von XPS mit < 10 nm, lässt dies darauf schließen, dass die detektierten Kohlenwasserstoffe primär in der SiO₂-Wand des SBA-15 enthalten sind. Die Literatur zeigt, dass SBA-15-Synthesen mit ausgeführtem Waschschrift weder ausgeprägte Signale von Kohlenwasserstoffen in Transmissionsmessungen noch die Bande um 1355 cm⁻¹ in DRIFTS-Messungen aufweisen [53–55]. Aufgrund der oberflächensensitiven DRIFTS-Charakteristik kann aus obigen Überlegungen geschlossen werden, dass die Bande um 1355 cm⁻¹ als Signal gestörter Si-O-Si-Oberflächenschwingungen angesehen werden kann.

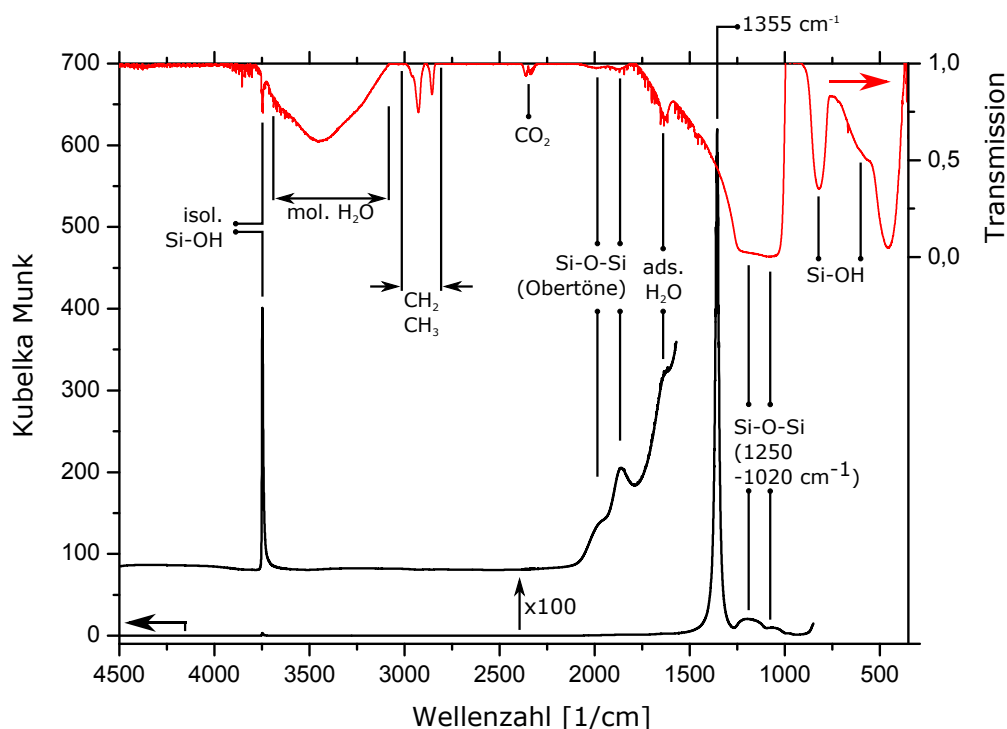


Abbildung 18: (a) Vergleich der DRIFTS-Messung (schwarz, mit Vergrößerung) und Transmissionsmessung im KBr-Pellet (rot) von SBA-15.

Der verwendete DRIFTS-Aufbau erlaubt das Ausheizen der Probe unter einem Inertgasstrom, wodurch die Probe dehydriert und die Struktur ohne überlagerter H_2O -Bande (molekular adsorbiert) untersucht werden kann. Wie die Vergrößerung (x100) in Abbildung 18 zeigt, sind nur isolierte Si-OH-Spezies bei 3746 cm^{-1} detektierbar. FTIR-Untersuchungen an Kieselgel 60 haben gezeigt, dass die Temperaturbehandlung eine starke Auswirkung auf die Anzahl und Art der Silanol-Gruppen besitzt [44]. Dabei wurde ermittelt, dass die vollständig hydroxylierte Oberfläche bei einer Temperaturbehandlung bis zu 100°C mehr als 90 % verbrückte Silanol-Gruppen aufweist. Mit steigender Temperatur nimmt die Zahl der verbrückten Gruppen rapide auf weniger als 10 % ($\approx 550^\circ\text{C}$) ab und verschwindet bei $\approx 700^\circ\text{C}$. Auffällig ist, dass die gleichzeitig detektierten isolierten Silanol-Spezies nicht im gleichen Maß ansteigen, wie die verbrückten Spezies abnehmen. Im Temperaturbereich von $550\text{--}650^\circ\text{C}$ weisen sie ihr größtes Vorkommen auf, $\approx 20\%$ der gesamten Silanol-Gruppen bezogen auf den Ausgangszustand. Das verwendete SBA-15 wurde bei der Synthese abschließend bei 550°C für 12 h kalziniert und im Anschluss bis zur weiteren Verwendung in einem Trockenschrank bei 85°C gelagert. Im Vergleich mit der referierten Untersuchung gibt dies Aufschluss über das alleinige Vorkommen von isoliertem Silanol im DRIFT-Spektrum von Abbildung 18.

Abbildung 19 (a) zeigt die DRIFTS-Messungen von SBA-15 und der mit SiO_2 beschichteten SBA-15-Proben im Vergleich. Zu erkennen ist, dass die isolierten Si-OH-Spezies abgebaut, und verbrückte Spezies ($3740\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ [44]) mit steigender Zyklenzahl an Intensität gewinnen. Untersuchungen in der Literatur zeigen, dass ein Wechsel des Schichtmaterials, wie er in Laminatsystemen vorgenommen wird, verminderte Wachstumsraten aufweisen kann. Wu *et al.* untersuchten dieses Phänomen mit Hilfe von *in situ*-ellipsometrischen Messungen für Zinkoxid (ZnO) auf Aluminiumoxid (Al_2O_3) [57]. Die Änderung der Signalintensitäten von isolierten zu verbrückten Silanolen mit steigender SiO_2 -Zyklenzahl, ist ein Indiz für eine ansteigende Hydroxylierung der Oberfläche. Dies legt nahe, dass das synthetisierte SBA-15 aufgrund seiner vorherigen Temperaturbehandlung bei der Synthese und Lagerung nicht optimal für die Beschichtung konditioniert wurde.

Um 2900 cm^{-1} werden ab dem ersten Zyklus CH_x -Schwingungen sichtbar, welche in oder auf der Schicht angelagert werden. Gleichzeitig weisen alle drei beschichteten Proben ein neues, anwachsendes Signal um 2250 cm^{-1} auf (siehe

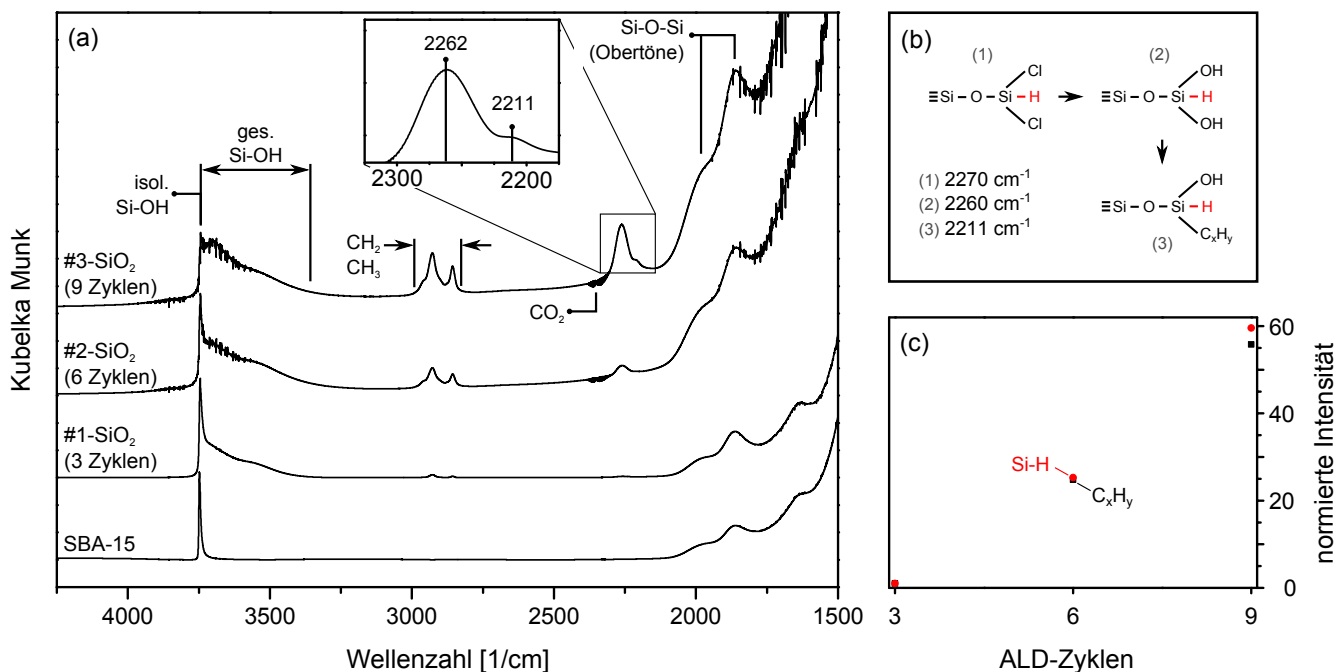


Abbildung 19: (a) Vergleich der DRIFTS-Messungen des synthetisierten SBA-15 und der SiO₂-beschichteten Proben (Spektren versetzt dargestellt). (b) Strukturmodelle der gestörten Si-H-Schwingungen um 2250 cm^{-1} . Modell 1 ist aus der Literatur entnommen [56]. (c) Integrierte Intensitäten der CH_x- (2800-3000 cm^{-1}) und Si-H-Signale (2150-2300 cm^{-1}), jeweils bezogen auf die Probe #1-SiO₂.

Vergrößerung in Abbildung 19 (a)). In Übereinstimmung mit der Literatur kann die neue Struktur um 2250 cm^{-1} als gestörte Si-H-Schwingung identifiziert werden [44]. Diese wurde in der Literatur bei der Behandlung von chloriertem Kieselgel 60 in einer Ammoniak-haltigen (NH₃) Atmosphäre beobachtet. Low *et al.* identifizierten die Si-H-Schwingung als die in Abbildung 19 (b) abgebildete Struktur (1) bei 2270 cm^{-1} [56]. Diese bildete mit steigendem NH₃-Partialdruck durch eine Substitution des Chlors mit NH₂-NH₄Cl weitere Signale bei 2240 (ein Chlor-Atom substituiert) und 2190 cm^{-1} (beide Chlor-Atome substituiert) aus. Eine Rotverschiebung von 2270 nach 2260 cm^{-1} wurde durch die Hydrolyse der Gruppe -SiHCl₂ zu -SiH(OH)₂ (Abbildung 19 (b), Struktur (2)) in der Literatur beobachtet [58].

Abbildung 19 (c) zeigt die integrierten Flächen der CH_x- (2800-3000 cm^{-1}) und Si-H-Signale (2150-2300 cm^{-1}). Jeweils bezogen auf die Probe mit 3 ALD-Zyklen zeigen diese einen ähnlichen Signalanstieg, was die Vermutung erlaubt, dass statt einer Stickstoffgruppe CH_x gebunden wird (siehe Abbildung 19 (b), Struktur (3)). Demnach kann das Signal bei 2262 cm^{-1} der Struktur (2) und das Signal um 2211 cm^{-1} vielleicht der Struktur (3) zugeordnet werden.

Alternativ zu der Interpretation der Signale um 2250 cm^{-1} , wird in der Literatur dieser Bereich für die charakteristische Schwingung der Nitril-Gruppe (-C≡N) angesehen. Chakraborty *et al.* beobachteten bei 2238 cm^{-1} eine einzelne scharfe Bande während der Untersuchung verschiedener Nitrilkautschuke (NBR, engl. *Nitrile Butadiene Rubber*) [59]. Aufgrund der vorliegenden Bandenstruktur ohne scharfe Ausbildung der Signale in den beschichteten SBA-15-Proben kann eine Nitril-Verbindung jedoch vernachlässigt werden.

Nicht dargestellt ist die primäre Bande um 1355 cm^{-1} . Mit steigender SiO₂-Zyklenzahl verschiebt sich die Zentralwellenzahl von 1355 cm^{-1} über 1350 cm^{-1} (#1-SiO₂, 3 Zyklen) und 1347 cm^{-1} (#2-SiO₂, 6 Zyklen) bis zu 1337 cm^{-1} (#3-SiO₂, 9 Zyklen). Nach obiger Überlegung kann die breite Bande um 1355 cm^{-1} Si-O-Si-Oberflächenschwingungen entsprechen, welche von eingelagerten Kohlenwasserstoffen gestört wird. Die Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen mit zunehmender ALD-Beschichtung könnte dem entsprechend auf einen abnehmenden Einfluss der eingelagerten Kohlenwasserstoffe hinweisen und die Oberflächenschwingungen relaxieren lassen.

Abbildung 20 (a) zeigt die Sorptionsisothermen der Proben. Alle Isothermen können durch einen langsamen Volumenanstieg mit steigendem Gleichgewichtsdruck, einer Hysterese und einem Plateau bei hohen Gleichgewichtsdrücken beschrieben werden. Die Form der Isothermen entspricht dem Typ IV (Klassifikation nach IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry) [60], welche ein mesoporöses Substrat mit parallelen zylindrischen Poren ausbildet [61]. Durch die SiO₂-Beschichtung wird die Form nicht verändert. Dies deutet auf den Erhalt der Porenstruktur hin. Abbildung 20 (b) zeigt die Verteilung des Porendurchmessers nach dem BJH-Modell (berechnet mit den Daten der Desorptionsisotherme). Die gezeigten mittleren Porendurchmesser betragen 5,2 nm für SBA-15 sowie 4,9 und 4,8 nm für die mit 3 bis 9 SiO₂-Zyklen beschichteten Proben (siehe Tabelle 4). Die Abnahme der spezifischen Oberfläche von $\approx 591 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $\approx 353 \text{ m}^2/\text{g}$ deutet in Verbindung mit den nahezu konstanten mittleren Porendurchmessern darauf hin, dass Mikroporen (Porendurchmesser $< 2 \text{ nm}$) durch die Beschichtung verschlossen wurden (siehe Abbildung 21). Diese Porenart wurde bei den durchgeführten Messungen nicht erfasst. Es ist jedoch bekannt, dass SBA-15 bei der Synthese eine raue Oberfläche mit Mikroporen ausbildet (siehe Abbildung 21 (a)). Thielemann *et al.* quantifizierten diese Oberfläche mittels N₂-Physisorptionsmessungen auf $263 \text{ m}^2/\text{g}$ (Gesamtoberfläche $700 \text{ m}^2/\text{g}$) [62]. Der rechnerische Schichtdickenzuwachs entspricht $\approx 0,02\text{-}0,05 \text{ nm/Zyklus}$ (siehe Tabelle 4). Dieser liegt unterhalb der $\approx 0,18\text{-}0,2 \text{ nm/Zyklus}$ bei den Ionenspur-Membranen und den Si-Wafern. Dies könnte ein Hinweis auf eine unzureichende Prozessdauer sein oder eine unzureichende Präkursor-Verorgung sein. Alternativ könnte das Wachstum der ALD-Schicht durch eine unzureichende Vorbehandlung (in diesem Fall Hydroxylierung) behindert bzw. verzögert werden (siehe oben).

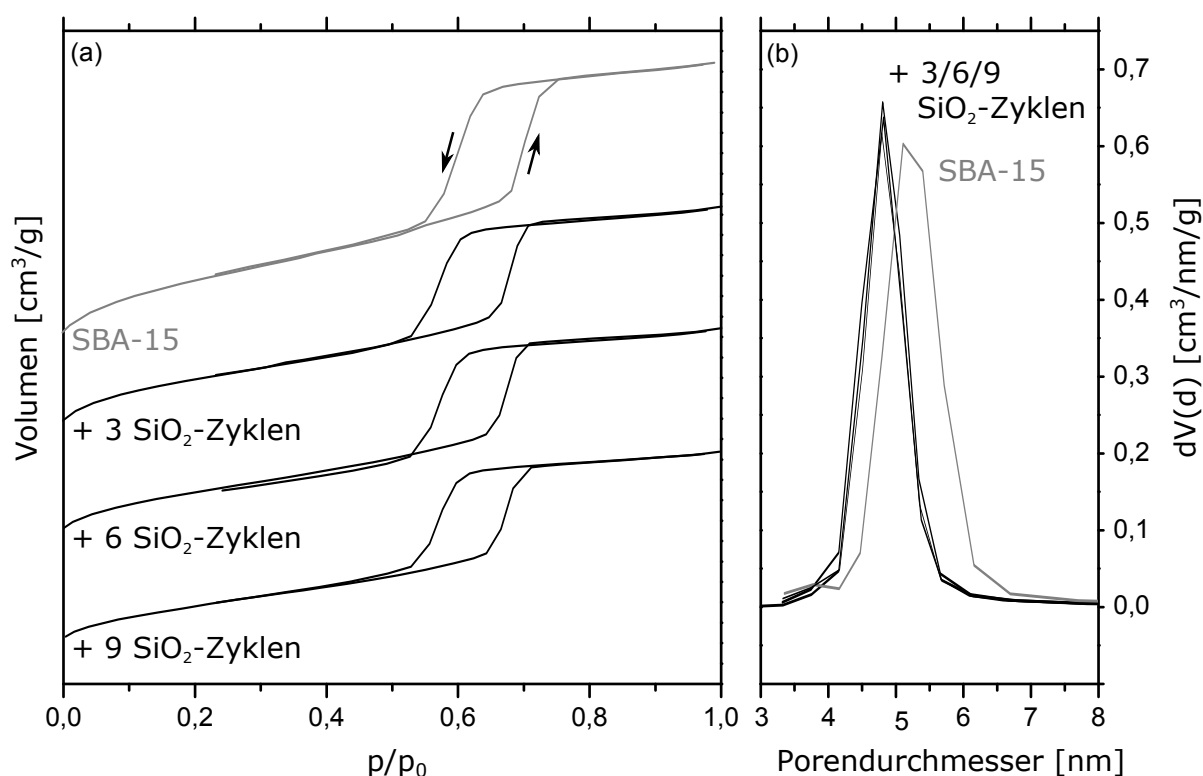


Abbildung 20: (a) Isothermendaten der N₂-Sorptionsmessung und (b) die Verteilung des Porenvolumens in Abhängigkeit des Porendurchmessers für das synthetisierte SBA-15 und die Proben #1-#3. Die Verteilung des Porenvolumens wurde nach dem BJH-Modell (Desorptionszweig, in (a) mit dem Pfeil nach unten gekennzeichnet) berechnet. Die Daten in (a) wurden versetzt dargestellt.

Tabelle 4: Übersicht der spezifischen BET-Oberflächen, der Porenvolumenina und der mittleren Porendurchmessers aus den N_2 -Physisorptionsmessungen für das synthetisierte SBA-15 und die Proben #1-SiO₂ bis #3-SiO₂. Δ gibt das rechnerische Schichtdickenwachstum pro Zyklus an, bezogen auf die Probe SBA-15.

Probe	spez. Oberfläche [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]	mittlerer Porendurchmesser [nm]	Δ [nm/Zyklus]
SBA-15	591	0,69	5,2	-
#1-SiO ₂ (3 Zyklen)	479	0,57	4,9	0,05
#2-SiO ₂ (6 Zyklen)	405	0,56	4,9	0,03
#3-SiO ₂ (9 Zyklen)	353	0,51	4,8	0,02

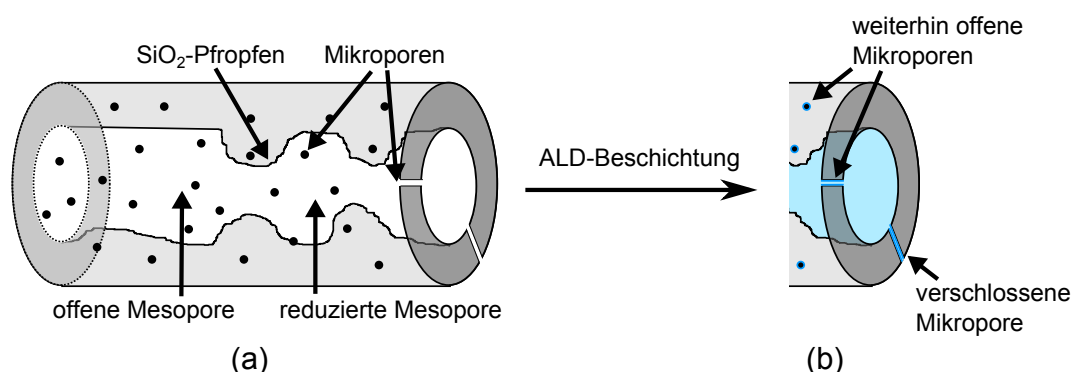


Abbildung 21: (a) Schematische Darstellung einer SBA-15-Pore modifiziert nach [62] und (b) die aufgrund der Physisorptions-Daten diskutierte Modellvorstellung, wonach Mikroporen durch die ALD-Beschichtung vor den Mesoporen beschichtet und vielleicht verschlossen werden.

3.4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit gelang zum ersten Mal die kontrollierte Abscheidung von SiO₂ auf geätzten Ionenspur-Polycarbonat-Membranen mittels ALD. Ziel war es, eine deckende Schicht in den zylindrischen Poren über die gesamte Membrandicke abzuscheiden, ohne die Pore zu verschließen. Die stöchiometrischen Zusammensetzung der Schicht wurde mittels XP- und IR-Spektroskopie nachgewiesen. Die Variation der Schichtdicke gab einen Hinweis darauf, dass keine chemischen Bindungen zwischen dem Polycarbonat und der Schicht gebildet wurden. Stattdessen kann von einem Keimwachstum unterhalb der Oberfläche als Startschicht ausgegangen werden. Elektronenmikroskopieaufnahmen nach der Auflösung der beschichteten Membran zeigen flexible Nanoröhren mit einheitlicher Wandstärke. Die Länge der Röhren beträgt $\approx 30 \mu\text{m}$. Dies entspricht der ursprünglichen Membrandicke und zeigt, dass die Poren über die komplette Länge beschichtet wurden. Die Versuche zeigen, dass homogene Beschichtungen von Substraten mit einem hohen Aspektverhältnis mit SiO₂ möglich sind. Durch die Beschichtung von Poren mit einem mittleren Durchmesser von 20 nm mit einer 5 nm dicken SiO₂-Schicht konnte ein maximales Aspektverhältnis von ≈ 3000 erzielt werden.

Neben Polycarbonat-Membranen wurde SBA-15 (jeweils 30 mg, $\approx 18 \text{ m}^2$) mit mehreren SiO₂-Zyklen beschichtet. Um trotz der großen Oberfläche eine homogene Schicht abzuscheiden, wurden im Gegensatz zur Literatur der SiCl₄- und H₂O-Halbkzyklus mehrmals hintereinander wiederholt. Die SBA-15-Proben wurden mittels DRIFT-Spektroskopie und N_2 -Physisorptionsmessungen charakterisiert.

Für unbeschichtetes SBA-15 wurden mittels DRIFTS-Messungen ausschließlich isolierte Silanol-Gruppen detektiert. Dies kann auf den Kalzinierschritt (550 °C) während der Synthese und die anschließende Lagerung bei 85 °C zurück geführt werden. Die Literatur zeigt für andere ALD-Prozesse, dass die ungünstige Anfangsbedingungen das Schichtwachstum

pro Zyklus vermindern können. Daher sollte zukünftig untersucht werden, ob eine vollständig hydroxylierte SBA-15-Oberfläche eine maximale Schichtwachstumsrate ab dem ersten Zyklus ermöglicht.

DRIFTS-Messungen an synthetisiertem SBA-15 mit 3, 6 und 9 SiO₂-Zyklen zeigten qualitativ eine Abnahme der isolierten und eine Zunahme der verbrückten Silanol-Spezies mit ansteigender Zyklenzahl. Zudem waren in allen drei Proben Kohlenwasserstoffe und gestörte Si-H-Schwingungen detektierbar. Nach meinem Wissen wurden somit das erste Mal bei ALD-Beschichtungen mit den Präkursoren SiCl₄ und H₂O (beide Präkursorreaktionen katalysiert mit Pyridin) Si-H-Schwingungen nachgewiesen. Unterstützt durch die Literatur konnte gezeigt werden, dass die Si-H-Spezies in einer -SiH(OH)₂-Gruppe enthalten ist. Der gleichartige Anstieg der Si-H- und CH_x-Intensität deutet darauf hin, dass neben der -SiH(OH)₂- auch eine -SiH(OH)CH_x-Gruppe gebildet wurde.

Sowohl das synthetisierte SBA-15 als auch die Proben der nachfolgenden SiO₂-Beschichtung wurden mit Hilfe von N₂-Physisorptionsmessungen charakterisiert. Die spezifische Oberfläche nahm durch die Beschichtung von $\approx 591 \text{ m}^2/\text{g}$ auf ≈ 480 (3 ALD-Zyklen) bzw. $\approx 405 \text{ m}^2/\text{g}$ (6 ALD-Zyklen) ab. Der mittlere Porendurchmesser verringerte sich gleichzeitig von 5,2 nm auf 4,9 bzw. 4,8 nm. Dies deutet auf die Beschichtung Mikroporen hin, welche in den Messungen nicht erfasst wurden. Die Sorptionsisothermen zeigen den Erhalt der zylindrischen Porenstruktur nach der Beschichtung auf.

4 TiO₂-Abscheidung

Titanoxid besitzt eine Vielzahl von unterschiedlichen technischen Anwendungsgebieten. Genutzt wird es beispielsweise aufgrund des hohen Brechungsindex für Interferenzeffekte, als Weißpigment in Farben oder als chemisch aktive Spezies für eine Vielzahl (photo-)katalytischer Systeme. In Hinblick auf die katalytische Anwendung ist es interessant, TiO₂ auf chemisch inerte, mechanisch und temperaturstabile Materialien, z.B. SiO₂, mit hoher Oberfläche als isolierte Spezies oder als deckende Dünnschicht aufzubringen.

4.1 Literaturübersicht und angewandter Prozess

TTIP

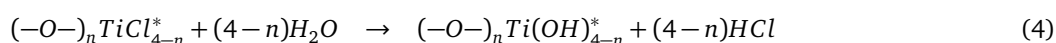
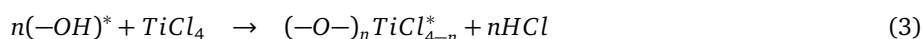
Titan(IV)-isopropoxid (Ti(OCH(CH₃)₂)₄) oder TTIP ist ein verbreiteter Präkursor zur Abscheidung von Titanoxid im ALD-Prozess. In der Literatur wurden verschiedene Sauerstoffquellen, wie H₂O [63, 64], H₂O₂ [64] oder O₃ [65] mit einer Schichtwachstumsrate von 0,05-0,12 nm/Zyklus publiziert. Aufgrund der Zersetzung von TTIP ist diese Wachstumsrate im Temperaturbereich < 275 °C stabil. Bei Temperaturen > 180 °C wurden mittels XRD Anatas polykristalline Strukturen nachgewiesen. Unterhalb von 180 °C wurde eine vollständig amorphe Schicht abgeschieden [64].

TDMAT und H₂O

Sree *et al.* nutzten Tetrakis(dimethylamino)titan (Ti(N(CH₃)₂)₄ oder TDMAT) und Wasser als Präkursoren, um einen dünnen Film mesoporöses Siliziumoxid (10-100 Zyklen) und planare Si-Wafer (50 und 2200 Zyklen) zu beschichten [66]. Die mesoporösen Filme wiesen Poren mit dem Durchmesser von 12 nm (Probenoberfläche 48 m²) auf. Die porösen Proben wurden nach der Beschichtung an Luft kalziniert, um die amorphe Schicht zu kristallisieren. Im Bereich von 460-550 °C bildete sich innerhalb von 5 h eine TiO₂-Phase anataser Struktur aus. Eine rutile Phase wurde ab 750 °C mittels XRD detektiert. Die Kristallitgröße der anataser Phase wurde mittels der Scherrer-Gleichung auf 5,9 nm (20 ALD-Zyklen) bis 8,1 nm (50 ALD-Zyklen) berechnet.

TiCl₄ und H₂O

Der Einsatz von TiCl₄ und Wasser zur Abscheidung von TiO₂ in einem ALD-Prozess wurde in der Vergangenheit intensiv untersucht. Ziel war es dabei die Oberflächenreaktion, Wachstumsrate und Kristallinität der resultierenden Schicht zu ermitteln [67–71]. Allgemein werden folgende Reaktionen angenommen:



* bezeichnet dabei die Oberflächenspezies.

Es konnte festgestellt werden, dass die Wachstumsrate abhängig von der Temperatur, jedoch der Prozess weiterhin selbstlimitierend ist [67, 72]. Gemessen wurde die Wachstumsrate im Bereich von 100-400 °C, wobei die minimale Wachstumsrate im Temperaturbereich von 150-250 °C liegt. Die publizierten Wachstumsraten liegen im Bereich von 0,04-0,08 nm/Zyklus, wobei die Abscheidung auf SiO₂-bedeckte Si-Wafer erst ab ≈ 100 Zyklen eine konstante Wachstumsrate zeigte [72]. Bei Abscheidungen ab 300 °C wird übereinstimmend berichtet, dass die Schicht ab einer Dicke von ≈ 20 nm beginnt in der anataser TiO₂-Phase zu kristallisieren. [73]

In dieser Arbeit wurde die Präkursorkombination TiCl₄ und H₂O verwendet. Um SBA-15 zu beschichten, ist es aufgrund des Porendurchmessers von 4-6 nm und der vorhandenen Mikroporen erforderlich, ein möglichst kleines Präkursormolekül zu verwenden. Die Literatur gibt für TiCl₄ einen effektiven Durchmesser von 0,64 nm und für TTIP 0,88 nm an [74]. Beide Moleküle erlauben eine Abscheidung bei Temperaturen unter 120 °C (maximale Substrattemperatur der verwendeten ALD-Anlage). Neben den eigentlichen Präkursoren müssen auch die Nebenprodukte der Reaktion aus den Poren

entweichen können. Die Druckverhältnisse sowie die geometrischen Verhältnisse lassen Knudsen-Diffusion in den Poren vorherrschen, wodurch die Molekülmigration in die Pore hinein bzw. aus der Pore heraus ausschließlich durch Stöße verursacht wird [75]. Es ist daher zu erwarten, dass HCl (Nebenprodukt der Präkursoren TiCl_4 und H_2O , Bindungslänge 0,127 nm) schneller aus den Poren entweicht als CH_4 (Nebenprodukt der Präkursoren TTIP und H_2O , zweifache Bindungslänge $\approx 0,2$ nm, ohne Einberechnung des Bindungswinkels).

4.2 Abscheidung auf planare Si-Wafer

Um die Schichtwachstumsrate und die Schichtzusammensetzung der TiO_2 -Beschichtung zu untersuchen, wurden planare Si-Wafer als Substrat gewählt. Dieses System bietet mittels Ellipsometrie und XPS gute Analysemöglichkeiten und erlaubt eine Vergleichbarkeit zu publizierten Arbeiten.

Beschichtung und Experiment

Beschichtet wurden Si<100>-Wafer (Abmessungen 15 x 20 mm, bezogen bei der Active Business Company GmbH) mit einer polierten Siliziumoxidschicht von ≈ 100 nm Dicke. Vor der ALD-Abscheidung wurden sie zur Entfernung organischer Verunreinigungen für jeweils 5 min in einem Ultraschallbad mit Chloroform, Aceton, Ethanol und deionisiertem Wasser gereinigt [76]. Zur vollständigen Hydroxylierung wurden sie im Anschluss für 1 h in deionisiertem Wasser gekocht und über Nacht bei 85 °C getrocknet [76].

Alle Beschichtungen wurden in der selbst gebauten ALD-Anlage mit einer Substrattemperatur von 115 °C (Wandtemperatur 120 °C) durchgeführt. Zur Erhöhung der Verdampfungsrate des TiCl_4 (Sigma Aldrich, 99,9 %) wurde der Kanister und die Zuleitung auf 40 °C temperiert. Der Basisdruck in der Anlage lag bei $\approx 1,6$ mbar. Der Prozess wurde ohne konstanten Fluss durchgeführt. Das Substrat wurde jeweils für 10 s mit den Präkursoren bedampft. Zwischen den Bedampfungsschritten wurde die Reaktionskammer für 30 s mit 200 ml_n/min N_2 (Reinheit 99,999 %) gespült.

Zur Ermittlung der TiO_2 -Schichtdicke wurden die Wafer vor und nach der Abscheidung mittels Ellipsometrie (Gerätebeschreibung siehe Anhang A) mit einem Einfallswinkel von 60-80 ° an jeweils der gleichen Stelle vermessen. Das zur Auswertung angewandte Modell wurde wie folgt angenommen (siehe Abbildung 22 (b)):

1. unendlich dicke Luftsicht
2. endlich dicke TiO_2 -Schicht (für beschichtete Proben)
3. endlich dicke SiO_2 -Schicht
4. unendlich dicke Si<100>-Schicht

Die XPS-Messungen wurden mit dem in Anhang A beschriebenen Aufbau durchgeführt. Die Proben waren hierzu senkrecht zum Detektor ausgerichtet. Die Bindungsenergie-Skala wurde auf das Signal $\text{Si}^{4+} 2p = 103,3$ eV verschoben. Sowohl bei dem Titan- als auch bei dem Chlor-Signal wurde das Flächenverhältnis gemäß der Spin-Bahn-Aufteilung ($2p_{3/2} \rightarrow 2p_{1/2} = 2 : 1$) berücksichtigt [77]. Weiterhin wurde die Differenz der Bindungsenergien der Signale $\text{Cl } 2p_{3/2}$ und $\text{Cl } 2p_{1/2}$ auf 1,6 eV festgelegt [78].

Ergebnisse

Abbildung 22 zeigt die mittels Ellipsometrie gemessene TiO_2 -Schichtdicke in Abhängigkeit der TiO_2 -Zyklenzahl. Dabei ist zu erkennen, dass trotz Vorbehandlung der Si-Wafer zur vollständigen Hydroxylierung der Oberfläche zwei verschiedene Wachstumsraten vorherrschen. Bis ≈ 50 Zyklen (< 1 nm TiO_2 -Schichtdicke) wächst die Schicht mit 0,018 nm/Zyklus, darüber mit 0,043 nm/Zyklus. Dieses Verhalten wurde in der Literatur bei der Beschichtung von verschiedenen Materialien, z.B. für Zinkoxid (ZnO) auf Aluminiumoxid (Al_2O_3) [57], beobachtet. Im Bereich der verminderten Wachstumsrate bildet sich erst eine deckende Schicht aus, welche für homogene Wachstumsbedingungen sorgt. Sind diese gegeben, wird eine konstante Wachstumsrate erzielt.

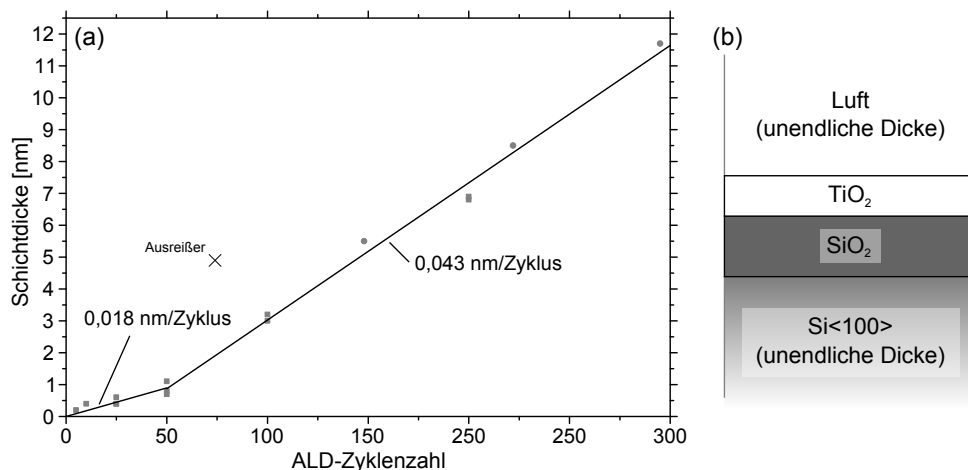


Abbildung 22: (a) Ellipsometrie-Messungen der TiO₂-Abscheidung auf Si<100>-Wafer mit einer ≈ 100 nm dicken SiO₂-Schicht. Die linearen Anpassungen weisen darauf hin, dass bis 50 Zyklen durch die Ausbildung einer TiO₂-Startschicht ein vermindertes (Schicht-)Wachstum auftritt. (b) Ellipsometrisches Modell zur Bestimmung der TiO₂-Schichtdicke.

Die XPS-Übersichtsspektren der Abscheidungen sind in Abbildung 23 (a) und die daraus resultierende Oberflächenzusammensetzung in Tabelle 5 dargestellt. Mit steigender Zyklenzahl wachsen die Ti- und verringern sich die Si-Signale, was mit Rücksicht auf die XPS-Informationstiefe (< 10 nm) auf eine deckende Titanoxidbeschichtung ohne Risse oder Poren hinweist. Daneben steigen die Chlor- und Kohlenstoff-Signale, welche auf Verunreinigungen in der Schicht hinweisen. Dabei kann das Chlor sowohl von einer unvollständigen Reaktion als auch von dem in der Schicht eingebauten HCl, dem Reaktionsnebenprodukt, stammen. Der nachgewiesene Stickstoff kann durch das Spülgas, welches im Prozess verwendet wurde, eingebaut worden sein. Der Untergrundanstieg zwischen dem O 1s- und Ti 2p-Signal weist auf elastisch gestreute Titan-Fotoelektronen hin. Diese haben durch elastische Streuprozesse im Festkörper kinetische Energie verloren (Abnahme der kinetischen Energie \equiv Zunahme der Bindungsenergie) und tragen deswegen zum Untergrund oberhalb der Bindungsenergie des zugehörigen Elementsignals bei. Eine solche Untergrunderhöhung ist ein Indiz dafür, dass das entsprechende Element noch unterhalb der Informationstiefe vorkommt [77]. Aufgrund der ≈ 100 nm dicken SiO₂-Schicht wurde davon ausgegangen, dass nur der Oxidationszustand Si⁴⁺ vorliegt. Alle Ti 2p_{3/2}-Signale liegen bei $458,8 \pm 0,1$ eV, weswegen diese als Ti⁴⁺ angenommen werden können [78]. In Verbindung mit dem identifizierten Ti-O 1s-Ti-Signal, welches eine Bindungsenergie von $530,4 \pm 0,1$ eV aufweist, konnte damit ab 25 TiO₂-Zyklen stöchiometrisch TiO₂ über die at-%-Verhältnisse nachgewiesen werden.

Tabelle 5: Auflistung der mittels XPS errechneten at-% der TiO₂-beschichteten Si-Wafer mit Verhältnisangabe von O/Ti und dem ausgewiesenen Carbonat-Anteil im C 1s-Spektrum.

ALD-Zyklus	Oberflächenzusammensetzung [at-%]							
	C 1s ^a	N 1s	Cl 2p	Si ⁴⁺ 2p	O 1s ^b	Ti ⁴⁺ 2p	O 1s ^b	O 1s / Ti 2p
5	13 (1)	< 1	-	28	54	1,1	2,6	2,4
10	13 (1)	< 1	-	28	53	1,3	2,8	2,2
25	18 (1)	< 1	< 1	23	42	5	10	2
100	22 (3)	2	1	8	16	15	33	2
200	22 (4)	2	2	-	-	23	47	2

^a Carbonat-Spezies bei 288-289 eV in Klammer.

^b O 1s-Spezies des jeweiligen Metalloxids.

Alle Messungen zeigen, dass im C 1s-Signal ein Carbonat-Anteil enthalten ist (siehe Abbildung 23 (b) im Bereich von 288-289 eV). Der Anteil beträgt bis zu ≈ 4 at-% bei 200 ALD-Zyklen. Im O 1s-Signal konnte die Carbonat-Spezies bei 531,9 eV identifiziert werden (siehe Abbildung 23 (c)). Da im Gegensatz zur SiO_2 -Abscheidung, welche mit Pyridin katalysiert wird, keine primäre Kohlenstoffquelle verwendet wird, ist davon auszugehen, dass die Reinheiten der Präkursoren (TiCl_4 oder H_2O) zu gering sind.

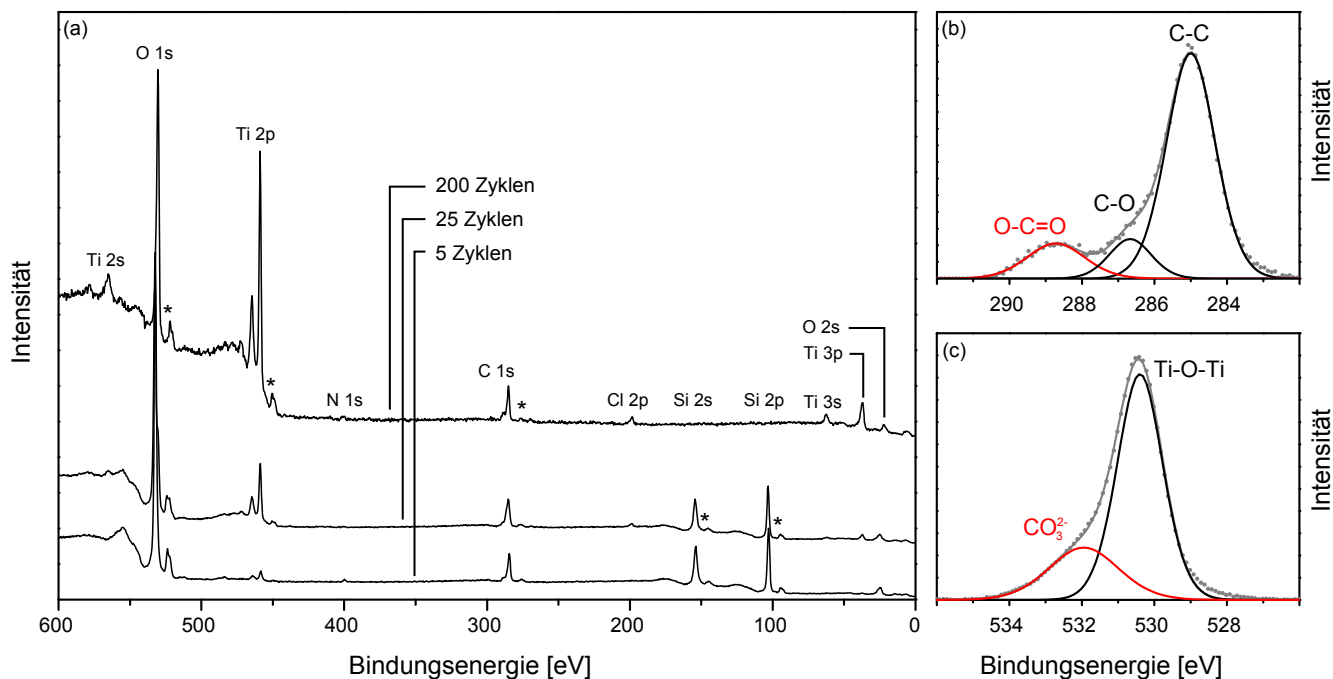


Abbildung 23: (a) XPS-Übersichtsspektren der TiO_2 -Abscheidung auf $\text{Si}<100>$ -Wafer mit einer ≈ 100 nm dicken SiO_2 -Schicht im Bereich von 5-200 Zyklen. (b) C 1s- und (c) O 1s-Detailsspektrum der Probe mit 200 ALD-Zyklen. Die Karbonatspezies sind rot markiert. In (a) sind die Spektren versetzt dargestellt und Artefakte mit * markiert.

4.3 Abscheidung auf SBA-15

Ziel dieses Kapitels ist es, SBA-15 mittels Titanoxid durch eine ALD-Abscheidung zu funktionalisieren, ohne die Oberfläche durch Porenblockierung zu verkleinern. Die resultierenden Proben wurden mit Hilfe verschiedener Methoden charakterisiert und die amorphe TiO_2 -Schicht hydrothermal kristallisiert.

Literaturübersicht

In der Vergangenheit wurden Arbeiten zur Beschichtung von mesoporösem SiO_2 mit Titanoxid publiziert, welche darauf abzielen die Oberfläche mit einer amorphen oder kristallinen Schicht zu modifizieren. Neben einem nasschemischen Beispiel werden publizierte Arbeiten besprochen, welche einen ALD-Prozess verwenden:

Zhang *et al.* synthetisierten Titanoxid auf SBA-15 in einer Suspension mit TTIP in wasserfreiem Isopropanol [79]. Das anschließend getrocknete Pulver wurde bei 500 °C für 6 h kalziniert. Zur Erhöhung des Titanoxid-Anteils wurde die Prozedur mehrmals wiederholt. Es wurden Proben im Bereich von 12-35 wt-% TiO_2 synthetisiert. N_2 -Adsorptionsmessungen zeigten eine deutliche Abnahme der spezifischen Oberfläche (789 auf 392 m^2/g bei 35 wt-% TiO_2) und eine Reduzierung des Porendurchmessers um 1/3. UV-Vis-Spektren zeigten vergleichbare Bandlücken wie partikuläre TiO_2 - SiO_2 -Mischungen. Durch Adsorptionsuntersuchungen von CO auf den Proben schlossen die Autoren mittels FTIR darauf, dass keine deckende Schicht TiO_2 vorlag, sondern nur Partikel in den Poren angelagert wurden.

TTIP und Wasser wurden auch von Keränen *et al.* als ALD-Präkursoren zur Abscheidung von TiO_2 auf mesoporösem SiO_2

(Oberfläche $\approx 301 \text{ m}^2/\text{g}$, mittlerer Porendurchmesser $\approx 20 \text{ nm}$) bis zu einem TiO_2 -Anteil von 13,1 wt-% verwendet [80]. Dabei wurde bei der höchsten Beladung die spezifische Oberfläche auf $284 \text{ m}^2/\text{g}$ und der mittlere Porendurchmesser auf 19 nm verringert. DRIFTS-Messungen zeigten durch den Nachweis von Silanol-Signalen, dass keine vollständige Bedeckung erreicht wurde, weswegen die Autoren von sterischen Hinderungen der Präkursoren während der Beschichtung ausgehen.

Lu *et al.* untersuchten die ALD-Beschichtung von Silicycle S10040M (poröses SiO_2 , Oberfläche $\approx 100 \text{ m}^2/\text{g}$, mittlerer Porendurchmesser 30 nm) mittels TTIP/Wasser und TiCl_4 /Wasser im Temperaturbereich von $150\text{--}300^\circ\text{C}$ [81]. Die Schichtwachstumsrate mit TTIP war geringer als mit TiCl_4 , was auf eine sterische Hinderung der Präkursoren zurückgeführt wurde. Vom TiCl_4 herrührende Chlor-Verunreinigungen in der Schicht konnten durch ein nachträgliches Kalzinieren bei 500°C für 2 h oder eine Spülung mit feuchtem N_2 für 24 h entfernt werden. DRIFTS-Differenzspektren zum Ausgangsmaterial deuten die Bildung von Ti-OH an, zeigen jedoch nicht auf, ob eine komplette Eliminierung der Silanol-Gruppen und damit eine vollständige Bedeckung erreicht wurde.

100 mg mesoporöses Silica (spezifische Oberfläche $\approx 1224 \text{ m}^2/\text{g}$) mit zwei Porenarten, einer Hauptpore mit $\approx 10 \text{ nm}$ Durchmesser und diese verbindende Poren mit $2\text{--}4 \text{ nm}$ Durchmesser, sog. Zeolites, wurden von Sreeprasanth *et al.* mit TDMAT und H_2O in einem Flussreaktor mittels ALD beschichtet [82]. N_2 -Adsorptionsuntersuchungen zeigten eine deutliche Abnahme der spezifischen Oberfläche nach 30 Zyklen auf $606 \text{ m}^2/\text{g}$, welche von der Verschließung der kleineren Poren herrührte. Aufnahmen mit einem Elektronenmikroskop zeigten, dass nur die Ränder der Silica-Partikel beschichtet wurden und das Innere der Poren unbeschichtet blieb.

Da mittels ALD in der Regel nur amorphe Schichten abgeschieden werden, wurden in der Literatur Untersuchungen publiziert, welche diese nachträglich kristallisieren. Mitchell *et al.* beschrieben eine hydrothermale Nachkristallisation von 100 nm dickem amorphem TiO_2 auf einem Si-Wafer [70]. Diese Schicht wurde durch 3000 ALD-Zyklen mit TTIP und H_2O als Präkursoren in einem ALD-Prozess abgeschieden. Die Untersuchungen zeigten, dass sich nach 10 Tagen bei 120°C in einem Wasserdampf-Luft-Gemisch im Autoklaven die amorphe TiO_2 -Phase vollständig in eine polykristalline anatase TiO_2 -Phase umgewandelt hatte.

Beschichtung und Experimente

Da die Literatur wie oben) beschrieben zeigt, dass Flussreaktoren bei der Beschichtung von mesoporösem Siliziumoxid keine oder nur schwer eine deckende Schicht erreichen, wurde in dieser Arbeit ohne kontinuierlichen Fluss gearbeitet. Ähnlich wie in Kapitel 3.3 wurden mehrere TiCl_4 - und H_2O -Halbzyklen direkt hintereinander durchgeführt, um eine vollständige Reaktion an der Oberfläche zu erzielen (vergleiche Abbildung 17). Alle Abscheidungen wurden bei einer Substrattemperatur von 115°C (Wandtemperatur 120°C) bei einem Basisdruck von $\approx 1,6 \text{ mbar}$ N_2 durchgeführt. Das Substrat wurde jeweils 60 s bedampft und im Anschluss die Reaktionskammer mit $200 \text{ ml}_n/\text{min}$ N_2 (Reinheit 99,999%) für 180 s gespült. Als Substrat wurde das synthetisierte SBA-15 aus Kapitel 3.3 verwendet, welches in der ringförmigen Substrathalterung zwischen zwei Glasfaserfilterpapieren (MN85/70 BF, Macherey-Nagel) gehalten wurde. Das SBA-15 wurde in einem Trockenschrank bei 85°C gelagert. Vor der Beschichtung wurde die Probe mindestens 1 h bei 115°C und $3 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ in der Reaktionskammer ausgegast. Tabelle 6 fasst die hergestellten Proben mit den jeweiligen (Halb-)Zyklenzahlen und der eingewogenen Probenmenge zusammen.

Die DRIFTS-Messungen wurden mit dem in Anhang A beschriebenen Aufbau durchgeführt. Zu Beginn eines Messtages wurde ein Hintergrundspektrum mit pulverförmigem KBr aufgenommen. Sowohl das Hintergrundmaterial als auch die Proben wurden für mindestens 1 h bei 300°C mit $200 \text{ ml}_n/\text{min}$ Stickstoff (99,999%) im Durchfluss gespült. Alle Messungen wurden bei einer Messzelltemperatur von 30°C und bei anhaltendem Fluss von Stickstoff durchgeführt.

Alle XPS-Messungen wurden mit dem in Anhang A beschriebenen XPS-System (Mg $K\alpha$ -Röntgenquelle) vermessen. Die Pulverproben wurden hierzu in einem Pulverprobenhalter mit einem Spatel leicht angepresst und über mehrere Vakuumstufen in die Messkammer mit einem Druck von $5\text{--}8 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ eingeführt. Um das Pulver sicher zu lagern, wurde der Probenhalter waagrecht gehalten, womit die Probenoberfläche senkrecht zum Analysator ausgerichtet wurde.

Tabelle 6: Auflistung der hergestellten Proben mit SBA-15-Einwaage (m_0), Anzahl der ALD-Zyklen und jeweiligen TiCl_4 - und H_2O -Halbzyklen (HZ).

Probe	m_0 (SBA-15) [mg]	Zyklen	TiCl_4 -HZ	H_2O -HZ
#1	200	1	8	2
#2	200	1	16	2
#3	200	1	32	2
#4 ^a	100	1	16	2
#5 ^a	100	3	16	2
#6 ^a	100	5	16	2

^a Von dieser Probe wurde jeweils 50 mg hydrothermal nachbehandelt.

Aufladungseffekte wurden für alle Spektren durch eine Achsenverschiebung auf das Si^{4+} 2p-Signal (Siliziumdioxid) bei 103,3 eV berücksichtigt [83]. Die Peak-Fit-Analyse wurde mittels Voigt-Funktionen (30 % Gauss-Anteil) in Kombination mit einem Shirley-Untergrund durchgeführt.

Die UV-Vis-Messungen wurden mit dem in Anhang A beschriebenen Aufbau in diffuser Reflektion durchgeführt. Als Hintergrund wurde Magnesiumoxid (MgO) verwendet. Bei allen Messungen betrug der Einfallswinkel des Lichtstrahls $\approx 10^\circ$ zur Oberflächennormalen. Um Lichteinflüsse von außen zu vermeiden, fanden die Messungen im Dunkeln statt.

Die XRD- und N_2 -Sorptionsmessungen wurden mit den in Anhang A beschriebenen Geräten und Methoden durchgeführt. Dabei wurde die XRD-Messung von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Donner (Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Material- und Geowissenschaften) und die N_2 -Sorptionsmessungen von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Schneider (Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Chemie) vorgenommen.

4.3.1 Amorphe TiO_2 -Beschichtung

DRIFTS

Abbildung 24 (a) und (b) zeigen den Wellenzahlbereich der Silanol-Schwingungen in unterschiedlicher Skalierung, sowie die für SBA-15 charakteristische Oberflächen-Defektbande (c) für die dehydratisierten Proben. Nach Abbildung (a) zeigen SBA-15 als auch die beschichteten Proben ihr Maximum bei $3748\text{-}3745\text{ cm}^{-1}$, was in der Literatur OH-Streck-Schwingungen von isoliertem Si-OH zugeordnet wird. Die deutlich sichtbare Schulter weist auf geminale Silanol-Gruppen (HO-Si-OH) hin [44]. Der komplette Wellenzahlbereich für verschieden gebundene Si-OH-Gruppen wird von $3760\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ und molekular adsorbiertes Wasser im Bereich von $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ angenommen. Der erhöhte Untergrund in (a) und (b) unterhalb 3500 cm^{-1} weist auf einen Rest adsorbiertes Wasser hin, welches trotz der Trocknung in N_2 bei 300°C für 1 h nachgewiesen werden konnte. Dieses Verhalten deutet auf eine gesteigerte Hydrophilie der Titanoxid-Oberfläche hin, welche auch in der Literatur mit Hilfe von Kontaktwinklexperimenten nachgewiesen wurde [84] (siehe hierfür auch Kapitel 7). Abbildung 24 (a) zeigt deutlich, dass eine Erhöhung der TiCl_4 -Halbzyklen (Proben #1-3) keine effektive Verringerung der isolierten Silanol-Gruppen bewirkt. Dies lässt darauf schließen, dass das synthetisierte SBA-15 viele, für die gewählten Präkursoren, unzugängliche (isolierte) Silanol-Gruppen aufweist. Die Erhöhung der Zyklenzahl auf drei (Probe #5) und fünf (Probe #6) verringert weiter die freien Si-OH-Gruppen, eliminiert sie jedoch nicht komplett. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass diese Gruppen zum Teil nicht zugänglich sind.

Abbildung 24 (b) zeigt den vollständigen Bereich der Silanol-Gruppen ($3760\text{-}3470\text{ cm}^{-1}$). Wie in Teilabbildung (a) ist zu erkennen, dass trotz des Trocknens weiterhin molekular adsorbiertes Wasser auf den Titanoxid beschichteten Proben detektiert wurde. Die Proben #1-6 zeigen alle eine höhere Absorption über den vollständig dargestellten Bereich. Lu *et al.* weisen eine breite Bande um 3680 cm^{-1} als Ti-OH-Signal aus [81]. Dies zeichnet sich bei den mit mehreren Zyklen

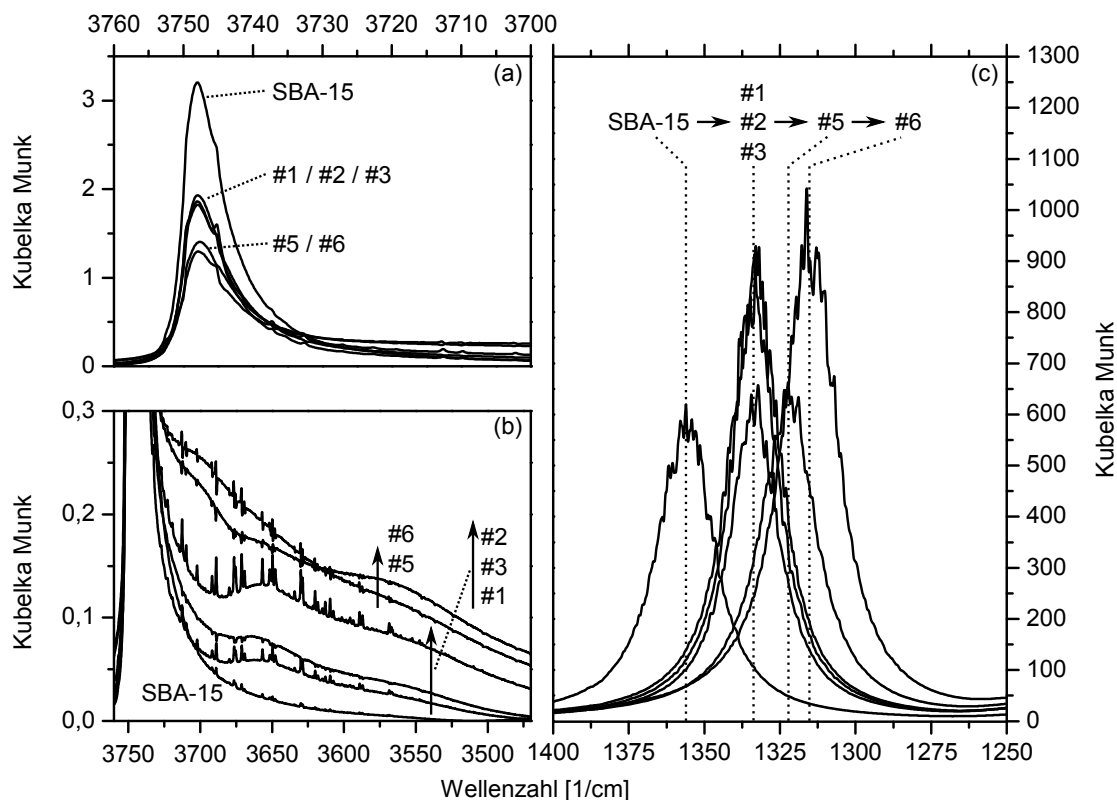


Abbildung 24: Ergebnisse der DRIFTS-Messungen an (TiO_2 -beschichtetem) SBA-15. (a) Bereich von $3760\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ zur Übersicht der Hydroxylgruppen und (b) Bereich von $3755\text{--}3470\text{ cm}^{-1}$ mit Fokus auf verbrückte Silanol-schwingungen. (c) Darstellung der Oberflächen-Defektbande in Abhängigkeit der Beschichtung im Bereich von $1400\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$.

beschichteten Proben (#5 und #6) ebenfalls ab. Die Proben #1-3, welche jeweils nur eine Monolage aufweisen, zeigen eine breite Absorption um 3650 cm^{-1} auf, welche in der Literatur mit inneren Silanol-Gruppen benannt werden [44]. Diese werden als unzugänglich (für z.B. Wasser) angesehen. Dass diese Gruppen nach der Beschichtung eine deutlichere Absorption zeigen, ist ein Hinweis auf obige Vermutung der nicht zugänglichen Silanol-Gruppen des synthetisierten SBA-15. Die Feinstruktur in den Spektren (Abbildung 24 (b)) sind Anzeichen für Wasser in der Atmosphäre des Strahlengangs [51].

Abbildung 24 (c) zeigt die Verschiebung der Oberflächen-Defektbande in Abhängigkeit der Beschichtung nach der Trocknung. Im hydroxylierten Zustand zeigten alle Proben eine Verschiebung der Defektbande zu geringeren Wellenzahlen. Diese Bande reagiert augenscheinlich sensitiv auf Änderungen der Oberfläche. Die Proben #1-3, welche alle mit einer Monolage Titanoxid beschichtet wurden, weisen eine identische Verschiebung der Zentralwellenzahl (1332 cm^{-1}) auf. Dies zeigt auf, dass die erreichbare Bedeckung schon mit 8 TiCl_4 -Halbzyklen erreicht wurde. Die zusätzlichen Monolagen der Proben #5 und #6 weisen eine weitergehende Verschiebung (1321 und 1315 cm^{-1}) auf, was ein Indiz für die zusätzliche Beschichtung darstellt.

XPS

Tabelle 7 und Abbildung 25 zeigen die durch XPS ermittelten Zusammensetzungen der vermessenen Proben. SBA-15 zeigt, im Gegensatz zu den beschichteten Proben, keine Chlor- und nur geringe Kohlenstoff-Verunreinigungen. Das Verhältnis $\text{O } 1s / \text{Si } 2p$ entspricht $\approx 2,3$. Der Sauerstoffüberschuss kann von adsorbiertem Wasser herrühren. Im $\text{C } 1s$ -Detailspektrum wurde ausschließlich das Signal von Kohlenwasserstoffen bei $\approx 285\text{ eV}$ detektiert.

Tabelle 7: Oberflächenzusammensetzung mittels XPS in at-% für die unbeschichtete SBA-15-Probe und die mit einer Monolage TiO_2 beschichteten SBA-15-Proben.

Probe	TiCl_4 -HZ	Oberflächenzusammensetzung [at-%]				
		C 1s	Cl 2p	O 1s	Si^{4+} 2p	Ti^{4+} 2p
SBA-15		< 1	-	68	31	-
#1	8	4	1	65	28	2
#2	16	2	< 1	67	29	2
#3	32	2	< 1	67	29	2

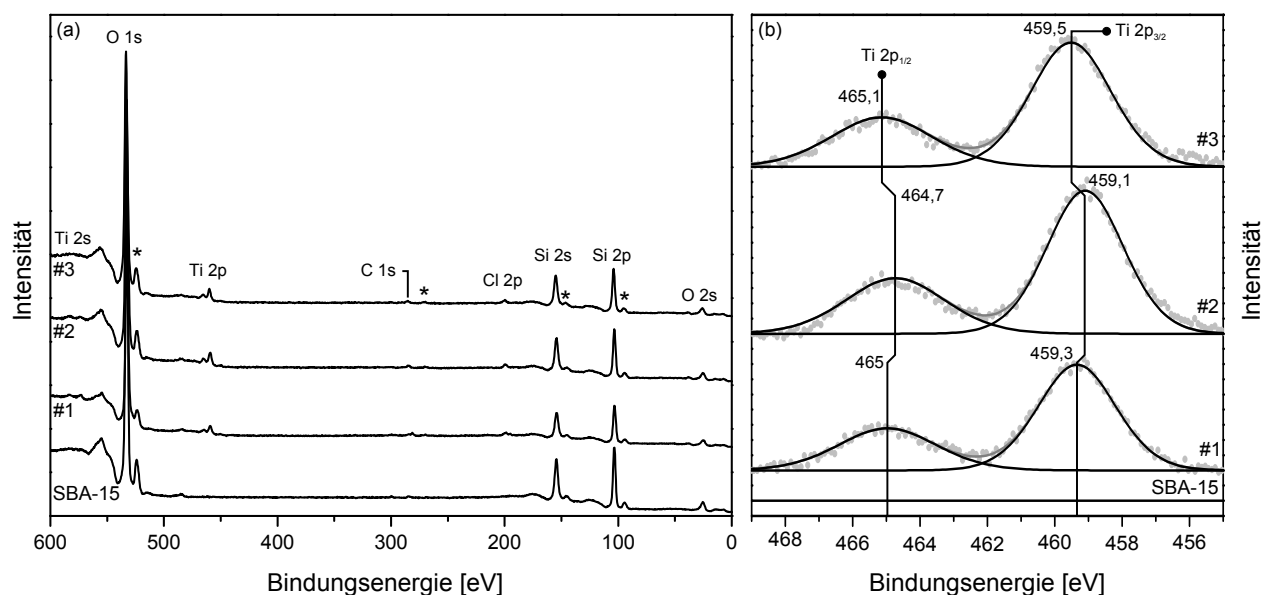


Abbildung 25: Röntgen-Fotoelektronenspektren von dem synthetisierten SBA-15 und den TiO_2 -beschichteten Proben #1-#3 im Vergleich. (a) zeigt die Übersichtsspektren von 0-600 eV, (b) die Detailspektren für das Ti 2p-Signal. Probe #2 zeigt eine deutliche Rotverschiebung, was auf die Ausbildung von mehr als einer Monolage hindeutet. Grau sind Messpunkte und der kumulative Fit, schwarz die einzelnen Spezies dargestellt. In (a) sind die Spektren in versetzt dargestellt und Artefakte mit * markiert.

Die mit Titanoxid beschichteten Proben weisen neben zusätzlichem Titan auch Chlor und einen erhöhten Kohlenstoffanteil auf. Das Chlor-Signal stammt entweder von der unvollständigen Reaktion während der Beschichtung oder von angelagertem HCl , welches als Nebenprodukt der Beschichtung entsteht. Der erhöhte Kohlenstoffanteil beruht auf der Detektion von zusätzlichen Carbonat-Spezies bei 288-289 eV. Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, wird auch hier vermutet, dass durch den Beschichtungsprozess Carbonat in die Schicht eingebaut wird. Die detektierte Titanspezies wurde aufgrund der Bindungsenergieverschiebung als Ti^{4+} identifiziert. Wird die Bindungsenergie mit denen der Nanolaminat-Versuche (Kapitel 6) verglichen, wird deutlich, dass nur eine Monolage Titanoxid auf das SBA-15 abgeschieden wurde. Dort wurde in Übereinstimmung mit der Literatur festgestellt, dass der Übergang von SiO_2 auf TiO_2 eine Blauverschiebung der Bindungsenergien für die Ti 2p- und O 1s-Signale (Verbindung O-Ti-O) bewirkt. Diese verringert und nähert sich den Bindungsenergien von volumenartigem TiO_2 mit steigender Schichtdicke an. Abbildung 25 (b) zeigt die Ti 2p-Detailspektren der vermessenen Proben. Auffällig ist die Abweichung von Probe #2 hin zu niedrigeren Bindungsenergien. Dies deutet auf eine partielle Ausbildung von Ti-O-Ti-Verbindungen oberhalb einer Monolage hin. Während der Beschichtung könnte dieser Fall auftreten, wenn das SBA-15 nicht ausreichend getrocknet wurde und noch Wasser adsorbiert war. Dies könnte dazu führen, dass dieses Wasser mit einem der ersten TiCl_4 -Halbzyklen reagiert und mehr als eine Monolage ausbildet.

Da diese Probe wie die anderen 2 at-% Titan im XP-Spektrum aufweist, ist es wahrscheinlich, dass dieser Fall nur partiell und nicht flächendeckend auftrat. Aufgrund des geringen TiO_2 - und des ausgeprägten SiO_2 -Signals kann das O 1s-Signal nicht zweifelsfrei in mehrere Beiträge separiert werden.

N_2 -Physisorption

Abbildung 26 und Tabelle 8 fassen die Ergebnisse der N_2 -Physisorptionsmessungen zusammen. Die Adsorptions-/Desorptionsisothermen der Abbildung 26 (a) können dem Typ IV nach der IUPAC-Klassifikation zugeordnet werden [60]. Dieser beschreibt das Adsorptions-/Desorptionsverhalten von mesoporösen Materialien. Die parallele Hysterese des Typs H1 ist charakteristisch für zylindrische Poren [61]. Aus der ähnlichen Form der Isothermen von synthetisiertem SBA-15 und der beschichteten Proben kann geschlossen werden, dass die mesoporöse Porenstruktur nach der Beschichtung erhalten blieb.

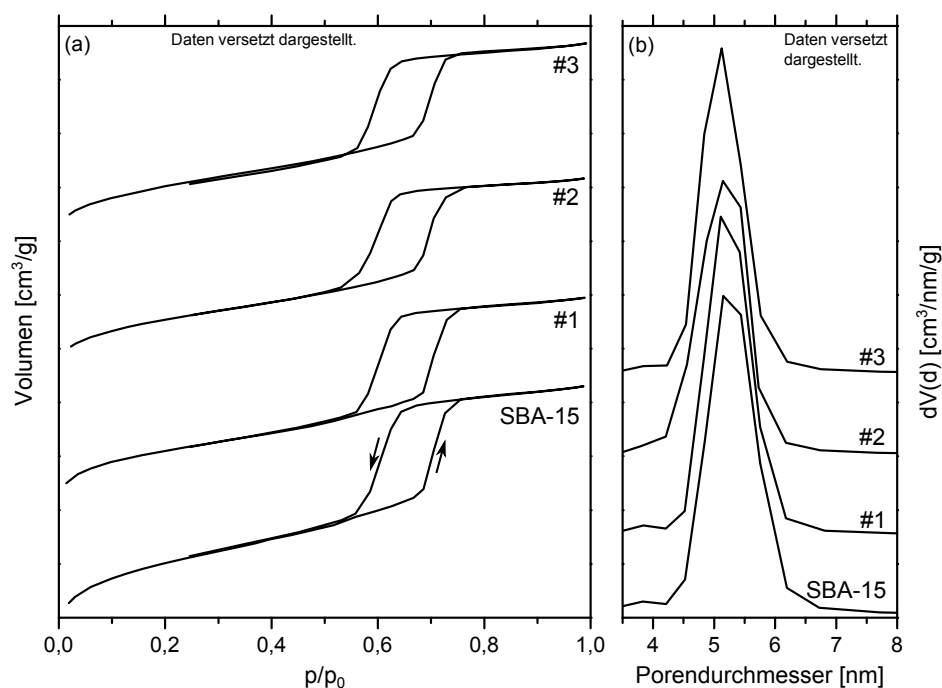


Abbildung 26: (a) N_2 -Sorptionsisothermen von synthetisiertem SBA-15 und der TiO_2 -beschichteten Proben. (b) Darstellung der Porenvolumenverteilung nach dem BJH-Modell basierend auf dem Desorptionszweig (in (a) mit Pfeil nach unten gekennzeichnet). Die Daten wurden versetzt dargestellt.

Tabelle 8: Übersicht der spezifischen BET-Oberfläche, der Porenvolumina und des mittleren Porendurchmessers aus N_2 -Physisorptionsmessungen.

Probe	spez. Oberfläche [m^2/g]	Porenvolumen [cm^3/g]	mittlerer Porendurchmesser [nm]
SBA-15 ^a	590	0,69	5,2
#1 (8 TiCl_4 -HZ)	464	0,62	5,1
#2 (16 TiCl_4 -HZ)	450	0,58	5,2
#3 (32 TiCl_4 -HZ)	448	0,59	5,1

^a Werte aus Kapitel 3.3 entnommen.

Abbildung 26 (b) stellt die Porenvolumenverteilung über den Porendurchmesser nach dem BJH-Modell (Desorption) dar. Die SBA-15-Probe besitzt einen einheitlichen Porendurchmesser, welcher sich durch die Beschichtung kaum ändert. Tabelle 8 stellt die spezifischen Oberflächen nach dem BET-Modell sowie Porenvolumina und die mittleren Porenradien nach BJH dar. Ausgehend von SBA-15 verringert sich bei den beschichteten Proben die Oberfläche um $\approx 1/4$ und das Porenvolumen um $\approx 1/7$. In Verbindung mit dem nahezu konstanten mittleren Porendurchmesser kann geschlossen werden, dass durch die ALD-Beschichtung nicht gemessene Mikroporen beschichtet und verschlossen wurden (siehe S. 26). Da keine Abhängigkeit von der Anzahl der angewandten TiCl_4 -Halbzyklen ersichtlich ist, ist davon auszugehen, dass bei den Proben #2 und #3 die zugängliche Oberfläche des Substrates vollständig beschichtet wurde.

UV-Vis in diffuser Reflektion

Abbildung 27 (a) stellt die an Luft aufgenommenen UV-Vis-Spektren in diffuser Reflektion der synthetisierten SBA-15-probe und den Proben #1-3 dar. SBA-15 zeigt im Gegensatz zu den TiO_2 -beschichteten Proben keine signifikante Absorption im Bereich von 250-500 nm. Die Proben #1-3 weisen hingegen eine beginnende Absorption ab 375 nm auf. Isolierte Titanoxid-Spezies, welche z.B. im Ti-Silikat TS-1 vorkommen, zeigen erst unterhalb von 250 nm eine beginnende Absorption, mit einem Maximum bei 225-200 nm [85]. Die gleichförmige Absorptionskante bei allen drei beschichteten Proben weist, ähnlich den DRIFTS-, XPS- und N_2 -Adsorptionsergebnissen, trotz der unterschiedlichen Anzahl an TiCl_4 -Halbzyklen, auf eine vollständig ausgebildete Monolage von TiO_2 für das eingesetzte Substratmaterial hin.

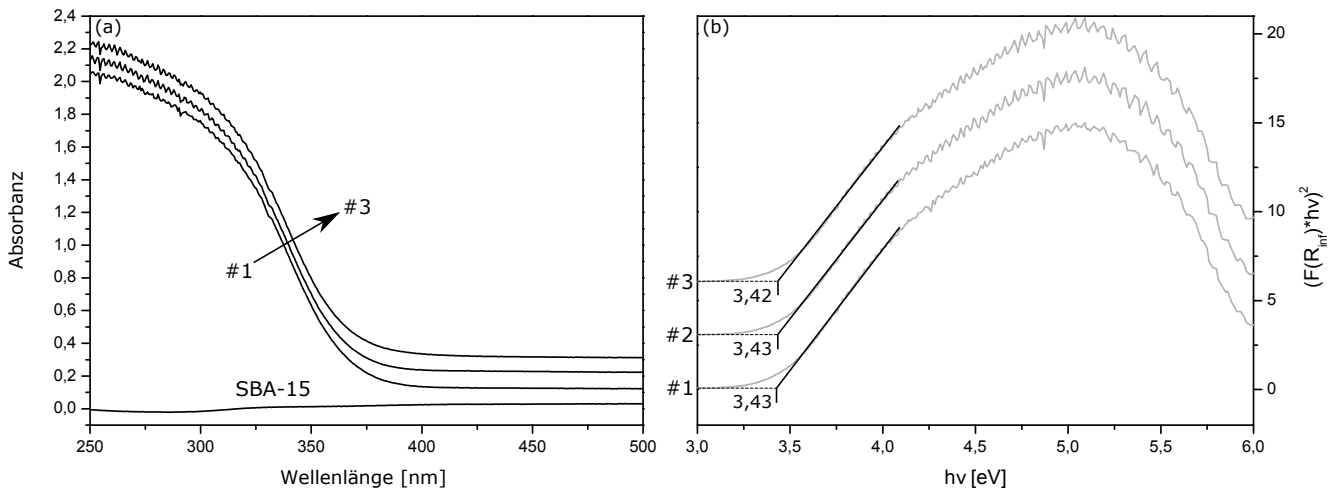


Abbildung 27: (a) UV-Vis-Spektren von unbeschichtetem SBA-15 und TiO_2 -beschichteten SBA-15-Proben (#1-3). (b) Kubelka Munk-Auftragung mit linearer Anpassung und ermittelter Bandlücke für die Proben #1-3. Die Spektren und Auftragungen sind versetzt dargestellt.

In Abbildung 27 (b) ist eine Abschätzung der indirekten Bandlücke des abgeschiedenen Halbleiters Titanoxid mit Hilfe der Kubelka-Munk-Theorie dargestellt. Hierzu wird der Zusammenhang $(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^{1/\eta}$, mit $\eta = 2$ für einen indirekten Bandübergang, über $h\nu$ aufgetragen [86]. Dabei gilt:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 \cdot R_{\infty}} \quad (5)$$

Der Schnittpunkt der linearen Anpassung der ansteigenden Kurve ergibt die gesuchte Bandlücke. Volumen-artiges amorphes Titanoxid besitzt eine Bandlücke von $\approx 3,3$ eV [86, 87]. In der Literatur wurde beobachtet, dass diese Bandlücke bei Verkleinerung der Titanoxidstruktur (unabhängig davon, ob ein Partikel oder eine dünne Schicht betrachtet wird) größer wird [87]. Daneben wurde eine Vergrößerung der Bandlücke aufgrund der Verankerung einer dünnen Schicht Titanoxid auf einem Substrat festgestellt [87]. Beide Effekte können (zeitgleich) die Bandlücke beeinflussen und nicht immer getrennt werden. Die für die Proben #1-3 ermittelten Bandlücken liegen im Bereich von $\approx 3,4$ eV. Die in der Literatur beobachteten Effekte treten nach der angewandten Datenauswertung nicht, oder nur sehr schwach auf.

4.3.2 Hydrothermale Nachkristallisation

Die Literatur beschreibt zwei Verfahren zur nachträglichen Kristallisation amorpher TiO₂-Schichten: Zum einen das Kalzinieren an Luft [66] und zum anderen die hydrothermale Nachbehandlung [70]. Die Literatur zeigt, dass sich durch das Kalzinieren erst ab einer Schichtdicke von mehreren Nanometern (> 10-20 nm) eine kristalline Phase ausbildet (siehe S. 33). Da diese Schichtdicke in dieser Arbeit mit SBA-15 als Trägermaterial aufgrund des limitierenden Porendurchmessers von ≈ 5 nm nicht erreicht werden kann, wird die hydrothermale Methode angewandt. Zu diesem Zweck wurden 50 ± 1 mg der Proben #4-6 (1, 3 und 5 ALD-Zyklen) jeweils für 5 Tage in einem Autoklaven mit PTFE-Zelle (Polytetrafluorethylen) bei 120 °C nachbehandelt. Die PTFE-Zelle wurde mit 6 ml deionisiertem Wasser gefüllt und die Pulverprobe mit Hilfe eines PTFE-Einsatzes in Glasfaserfilterpapier (MN85/70 BF, Macherey-Nagel) über dem Wasserspiegel gehalten. Vor den Messungen wurden die nassen Proben für mindestens 12 h bei 85 °C getrocknet.

XRD und DRIFTS

Abbildung 28 (a) zeigt die Ergebnisse der XRD-Messungen der drei nachkristallisierten Proben im Vergleich zu P25¹ und unbeschichtetem SBA-15. Zu erkennen ist eine steigende Intensität der Reflexe mit steigender Zyklenzahl (Probe #4 → Probe #6). Die Reflexe weisen auf die Ausbildung einer kristallinen TiO₂-Phase mit anataser Struktur, ähnlich zur Literatur, hin [70]. Der Untergrund zeigt den Verlauf von amorphem SBA-15 auf. Mit Hilfe des Anatas-Reflexes <101> wurde durch Anwendung der Scherrer-Gleichung eine Abschätzung des mittleren Kristallit-Durchmessers d durchgeführt:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\text{FWHM} \cdot \cos 2\Theta/2} \quad (6)$$

Dabei ist $K = 0,9$ ein Korrekturfaktor [88], $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ die Wellenlänge der Röntgenquelle, FWHM (full width at half max) die Halbwertsbreite und Θ der Winkel des betrachteten Reflexes. Die Gleichung ergibt für alle drei Proben einen mittleren Kristallitdurchmesser von 6-7 nm (siehe Tabelle 9). Die auf diese Weise ermittelten mittleren Durchmesser sind ≈ 1-2 nm größer als die mittels N₂-Adsorption bestimmten mittlere Porendurchmesser (der TiO₂-beschichteten SBA-15-Proben).

Neben der kristallinen anatase TiO₂-Phase wurde für die Proben #4-6 eine unbekannte Fremdphase, charakterisiert durch die Glanzwinkel 31,6°, 45,38° und 56,66°, gemessen. Diese Reflexe gewinnen mit steigender Zyklenzahl an Intensität.

Tabelle 9: Parameter und Ergebnisse der Anwendung der Scherrer-Gleichung auf den Anatas-Reflex <101>, $\Theta/2$ ist der Reflexwinkel, FWHM der Reflex-Halbwertsbreite und d dem mittleren Kristallit-Durchmesser.

Probe	2 Θ [°]	FWHM	d [Å]
#4 (1 ALD-Zyklus)	25,17	1,2358	65,8
#5 (3 ALD-Zyklen)	25,19	1,2499	65,1
#6 (5 ALD-Zyklen)	25,16	1,2791	63,6

¹ P25 von Degussa: 70 % rutil und 30 % anatase Kristallstruktur, spezifische Oberfläche ≈ 50 m²/g.

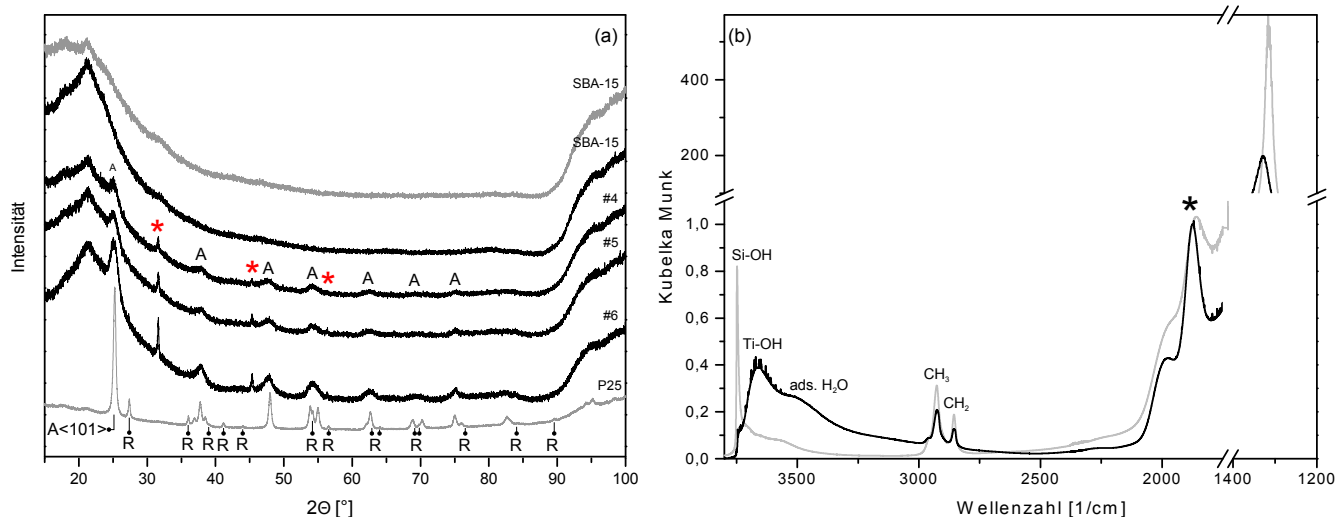


Abbildung 28: (a) XRD-Messung der hydrothermal nachbehandelten (schwarz) und unbehandelten Referenzproben (grau). A zeigt Reflexe der kristallinen Anatasen, R der kristallinen rutilen TiO_2 -Phase an, * Reflexe einer unbekannten Fremdphase. Der Reflex A<101> wurde nach Gleichung (6) zur Bestimmung des mittleren Kristallit-Durchmessers verwendet. Die P25-Probe weist ausschließlich rutile und (nicht markierte) anatase Reflexe auf. (b) DRIFTS-Messungen der Probe #6 (5 Zyklen amorphes TiO_2 , grau) und der hydrothermal nachbehandelten Probe #6 (schwarz). Die Diffraktogramme wurden versetzt dargestellt. Die DRIFTS-Messungen wurden jeweils auf 1874 cm^{-1} normiert (mit * gekennzeichnet).

Abbildung 28 (b) zeigt die DRIFTS-Messungen der Probe #6 vor (grau) und nach (schwarz) der hydrothermalen Behandlung, jeweils auf 1874 cm^{-1} (Oberton der Si-O-Si-Skelettschwingung [44]) normiert. Im OH-Bereich, oberhalb von 3000 cm^{-1} , weist die nachkristallisierte Probe einerseits eine deutliche Abnahme der isolierten Silanol-Gruppen, andererseits einen starken Anstieg einer breiten Bande mit einem Maximum bei 3660 cm^{-1} auf. Diese breite Bande kann sowohl eine Umlagerung von isoliertem zu verbrücktem Si-OH darstellen [44] als auch einen Anstieg von Ti-OH-Gruppen bedeuten, welche laut der Literatur in diesem Bereich erwartet werden [81].

Die SiO_2 -Obertonstruktur im Bereich von $2000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ weist nach der hydrothermalen Behandlung eine leichte Verschiebung des Maximums zu höheren Wellenzahlen und ein schärferes Profil auf. In Verbindung mit der Verschiebung der Zentralwellenlänge der Oberflächen-Defektbande bei $\approx 1300\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen lässt das den Schluss zu, dass der Bedeckungsgrad der TiO_2 -Beschichtung mit der Kristallisation abgenommen hat.

UV-Vis in diffuser Reflektion

Abbildung 29 (a) zeigt die UV-Vis-Spektren in diffuser Reflektion der hydrothermal nachkristallisierten Proben #4-6. Diese weisen, ähnlich der Ausgangsproben mit amorpher TiO_2 -Beschichtung, eine signifikante Absorption bei $\approx 375\text{ nm}$ auf. In Abbildung 29 (b) sind die Kubelka Munk-Auflagungen mit den linearen Anpassungen zur Bestimmung der Bandlücke dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass eine höhere ALD-Zyklenzahl (\equiv dickerer TiO_2 -Schicht oder Partikel) nach der Kristallisation zu einer geringeren Bandlücke von $\approx 3,5\text{ eV}$ führt. Die nachkristallisierte Probe #4 (1 TiO_2 -Zyklus) weist hingegen eine Blauverschiebung zu $\approx 3,8\text{ eV}$ auf. In Hinblick auf die vorher diskutierten Zusammenhänge über die Abhängigkeit der Bandlücke vom TiO_2 -Strukturdurchmesser (siehe Kapitel 4.3.1), scheint dieses Ergebnis inkonsistent zu den errechneten mittleren Kristallit-Durchmessern der XRD-Messungen zu sein. Die mittleren Kristallitdurchmesser betragen für alle drei Proben $\approx 6,5\text{ nm}$. Die Blauverschiebung der Probe #4 kann auf eine stärkere Wechselwirkung mit dem SiO_2 -Substrat, gegenüber den Proben #5 und #6, hinweisen.

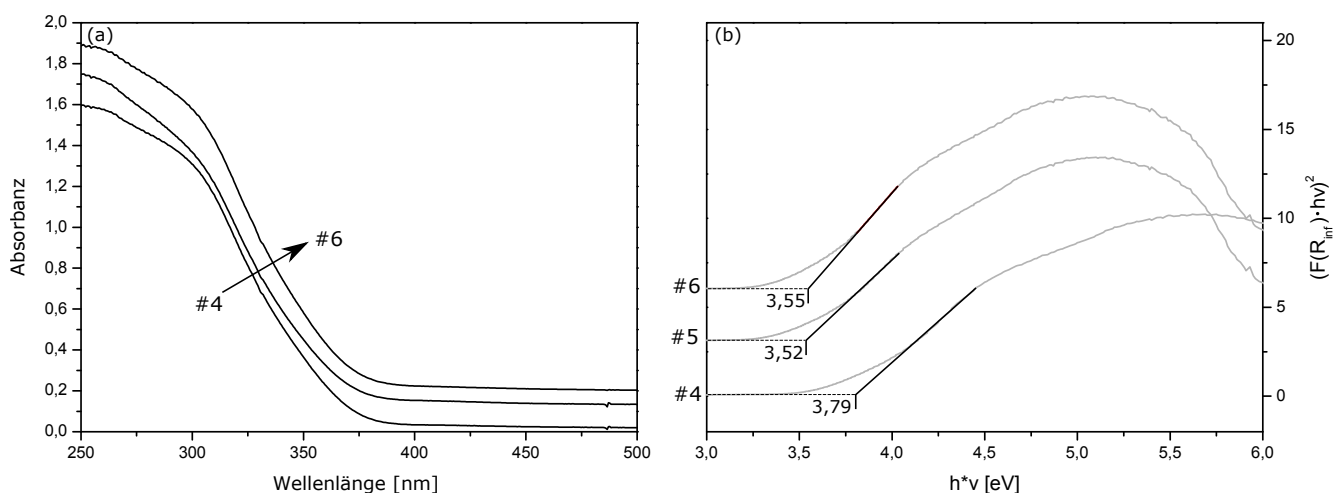


Abbildung 29: (a) UV-Vis-Spektren der hydrothermal nachbehandelten TiO₂-beschichteten SBA-15-Proben. (b) Kubelka Munk-Auftragung mit linearer Anpassung und ermittelter Bandlücke für die Proben #4-6. Die Spektren und Auftragungen sind versetzt dargestellt.

N₂-Physisorption

N₂Physisorptionsmessungen an den hydrothermal nachkristallisierten Proben #4-6 zeigen eine spezifische BET-Oberfläche von $\approx 36\text{--}46\text{ m}^2/\text{g}$ auf (siehe Tabelle 10). Abbildung 30 stellt die Isothermen für die N₂-Sorption, wie auch die Verteilung des Porenvolumens über den Porendurchmesser dar. (Homogen beschichtetes) SBA-15 weist aufgrund seiner zylindrischen Porenstruktur eine Typ IV Isothermenform auf (siehe Abbildung 26 (a)). Sowohl die gemessenen Isothermen als auch die durch das BJH-Modell errechnete Porenvolumenverteilung zeigen, dass durch die Kristallisation die Porenstruktur zerstört wurde. Dies ist konsistent mit den XRD-Ergebnissen. Diese zeigen durch die Anwendung der Scherrer-Gleichung, dass die mittleren (anatasen) Kristallit-Durchmesser von TiO₂ mit $\approx 6,3\text{--}6,5\text{ nm}$ größer als der mittlere Porendurchmesser für das synthetisierte SBA-15 sind (siehe Tabelle 6 und Tabelle 9). Die gemessenen Isothermen der nachkristallisierten Proben erscheinen als Typ III mit leicht ausgebildeter Hysterese oder Typ V, jedoch ohne das abschließende Plateau bei hohem relativen Druck [60]. Dies deutet auf eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat (N₂) und der vermessenen Probe hin.

Die Auftragungen der Porenvolumen in Abbildung 30 (b) weisen keine engen Verteilungen wie die ursprünglichen (beschichteten) Proben auf. Statt dessen wurde die Porenstruktur durch die hydrothermale Nachbehandlung größtenteils zerstört, wodurch sich für die Proben #5 und #6 jeweils ein mittlerer Porendurchmesser von $\approx 25\text{ nm}$ ergab. Die Probe #4 (1 TiO₂-ALD-Zyklus) weist einen mittleren Porendurchmesser von $5,7\text{ nm}$ auf. Dies deutet auf einen teilweisen Erhalt der Porenstruktur hin. Grund hierfür kann eine unzureichende Beschichtung des SBA-15 oder eine zu geringe Schichtdicke sein.

Tabelle 10: Übersicht der spezifischen BET-Oberfläche, der Porenvolumina und des mittleren Porendurchmessers aus N₂-Physisorptionsmessungen für die mit TiO₂-beschichteten hydrothermal nachkristallisierten SBA-15-Proben.

Probe	spez. Oberfläche [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]	mittlerer Porendurchmesser [nm]
#4 (1 Zyklus)	46	0,28	5,7
#5 (3 Zyklen)	36	0,22	25,5
#6 (5 Zyklen)	39	0,25	25,3

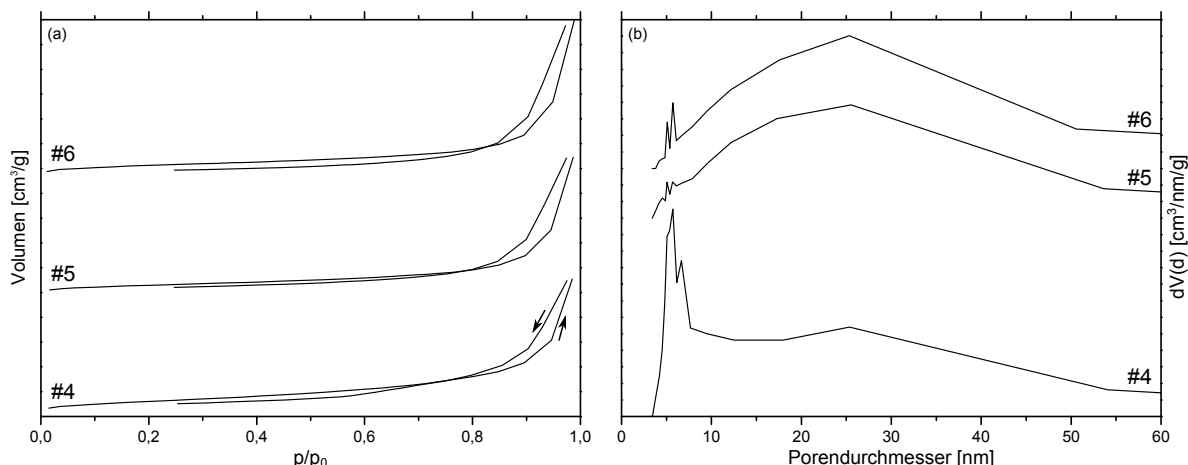


Abbildung 30: (a) Isothermendaten der N₂-Sorptionsmessung und (b) die Verteilung des Porenvolumens in Abhängigkeit des Porendurchmessers der hydrothermal nachkristallisierten Proben #4-6 (1, 3 und 5 TiO₂-Zyklen). Die Verteilung des Porenvolumens wurde nach dem BJH-Modell (Desorptionszweig, in (a) mit dem Pfeil nach unten gekennzeichnet) berechnet. Die Auftragungen wurden versetzt dargestellt.

4.4 Zusammenfassung

Mit Hilfe der Präkursoren TiCl₄ und H₂O wurde in dieser Arbeit Titanoxid auf planare Si-Wafer und SBA-15 mit hoher spezifischer Oberfläche abgeschieden. Die Abscheidung auf Si-Wafer erlaubte den Vergleich mit der Literatur und zeigte für die ersten ≈ 50 Zyklen eine verminderte Schichtwachstumsrate von 0,018 nm/Zyklus. Nach Ausbildung einer 1 nm dicken TiO₂-Schicht betrug die Wachstumsrate, ähnlich zu publizierten Werten, 0,043 nm/Zyklus. XPS-Messungen zeigten die Zusammensetzung der Oberfläche. Hiernach wird die Stöchiometrie von TiO₂ nach 25 Zyklen erreicht. Als Verunreinigungen wiesen die Schichten Kohlenstoff (darunter Carbonate) und geringe Anteile von Stickstoff und Chlor auf.

Die Literatur zeigte, dass eine deckende Schicht auf mesoporösen Substraten durch einen ALD-Prozess mit kontinuierlichem Fluss bisher nicht erreicht wurde. In dieser Arbeit wurde stattdessen mit einer mehrmaligen Wiederholung der einzelnen Präkursorsschritte mit anschließendem Spülen gearbeitet. Beschichtet wurde SBA-15, ein mesoporöses Siliziumoxid mit ≈ 600 m²/g spezifische Oberfläche. DRIFTS und XPS zeigten, dass keine vollständig deckende, jedoch eine konstante Titanoxidschicht mit einem Zyklus erreicht werden konnte. Das lässt den Schluss zu, dass die detektierten Silanol-Gruppen bei dem synthetisierten SBA-15 von den Präkursoren nicht erreicht und daher ein Teil der Oberfläche nicht beschichtet werden konnte. N₂-Physisorptionsmessungen ergaben, dass die spezifischen Oberflächen durch diese Submonolage um ≈ 1/4 verringert wurden, wobei die mittleren Porendurchmesser nach dem BJH-Modell nahezu konstant blieben. Dies ist ein Indiz dafür, dass nicht detektierte Mikroporen im SBA-15 verschlossen wurden. Die Form der Isothermen (Typ IV) zeigten, dass die Poren nicht durch den ALD-Prozess verschlossen werden. XPS-Messungen weisen anhand des Oxidationszustandes des Ti 2p-Signals die Ausbildung von TiO₂ nach. UV-Vis-Messungen zeigen eine Absorption der Submonolage unterhalb von 375 nm. Dies deutet darauf hin, dass keine isolierten, sondern verbrückte Titanoxid-Spezies vorliegen. Mittels der Kubelka Munk-Theorie konnte die Bandlücke auf ≈ 4 eV bestimmt werden.

Durch eine hydrothermale Nachbehandlung wurden SBA-15-proben mit TiO₂-Beschichtungen (1, 3 und 5 ALD-Zyklen) im Autoklaven kristallisiert. XRD-Messungen wiesen die Bildung einer kristallinen TiO₂-Phase mit anataser Struktur nach. Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung wurde jeweils ein mittlerer Kristallit-Durchmesser von ≈ 6,5 nm errechnet. N₂-Physisorptionsmessungen zeigten, dass diese Nachbehandlung die Porosität des Materials zerstörte: Für die Beschichtungen mit 3 und 5 ALD-Zyklen betrug die gemessene spezifische Oberfläche ≈ 36-46 m²/g mit einem mittleren Porendurchmesser von ≈ 25 nm.

5 Laterale Strukturierung von TiO₂-beschichtetem SBA-15

Eine große Stärke von ALD ist die homogene Beschichtung von Oberflächen. Ohne besondere Vorkehrungen geschieht dies auf dem gesamten, zugänglichen Substrat, ohne Einflussmöglichkeit des Operators. Der Forschungszweig des oberflächenselektiven ALD (engl. AS-ALD, *Area selective Atomic layer deposition*) versucht dies zu verhindern, indem die Oberfläche vor der Beschichtung schichtwachstumfördernd oder -hemmend präpariert wird. Bekannte Ansätze hierfür sind:

- Die Erzeugung strukturierter Flächen mit aufgetragenen SAM (*Self assembly monolayer*), z.B. mit hydrophober Kopfgruppe zur Schichtwachstumshinderung.
- Die Erzeugung strukturierter Dehydroxylierung der Oberfläche zur Entfernung reaktiver Oberflächenzentren, z.B. zur Abscheidung von Metalloxiden.
- Die Erzeugung mikrostrukturierter Oberflächen mit lift-off Prozessschritten, um abgeschiedene ALD-Schichten auf einem Photolack zu entfernen.

Verwendung finden diese Ansätze vor allem in der Mikrostrukturierung und Halbleiterindustrie, mit dem Ziel, die bisher erzielte Strukturauflösung zu erhöhen. Aus diesem Grund konzentriert sich der Forschungsbereich AS-ALD auf planare Substrate, wie Gläser oder Silizium-Wafer mit geringen oder keinen Aspektverhältnissen.

Canlas *et al.* publizierten 2012 Untersuchungen zur Oberflächenstrukturierung von nicht porösen Partikeln unter Einsatz von Molekülen, welche ein ALD-Schichtwachstum verhindern [22]. Als Substratmaterialien wurden kristallines TiO₂ ($\approx 60 \text{ m}^2/\text{g}$), Al₂O₃ ($\approx 220 \text{ m}^2/\text{g}$) und SrTiO₃ ($\approx 26 \text{ m}^2/\text{g}$) verwendet. Die verwendeten Gastmoleküle waren Adamantankarbonsäure und p-tert-Butylcalix[4]aren (CAL), siehe Abbildung 31. Mittels ALD wurde Al₂O₃ als Wandmaterial abgeschieden. Zur Templatentfernung nach der ALD-Beschichtung wurde eine Kalzinierung bis 800 °C und eine Behandlung mit Ozon eingesetzt.

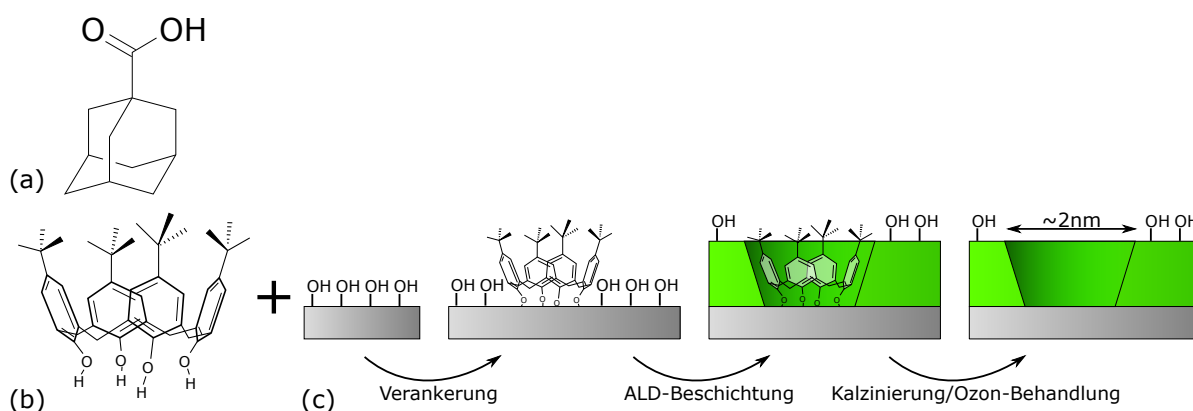


Abbildung 31: Darstellung von Adamantansäure (a), p-tert-Butylcalix[4]aren (b) und einem Prozessschema zur Erzeugung von Nanokavitäten (c).

In dieser Arbeit wurde das von Canlas *et al.* publizierte Konzept adaptiert und auf (TiO₂-beschichtete) Si-Wafer, SBA-15 und TiO₂-beschichtetes SBA-15 mit CAL als Gastmolekül angewandt. Gegenüber Pulverproben erlauben planare Wafer aufgrund der definierten Geometrie eine detaillierte Untersuchung mit XPS. Dies wurde in Kapitel 5.1 genutzt, um für nachfolgende Untersuchungen charakteristische CAL-Signale auf SBA-15-Proben identifizieren zu können. Das Ausgangssubstrat der SBA-15-Proben waren die in Kapitel 4.3 beschriebenen und charakterisierten Proben. Dort konnte gezeigt werden, dass keine vollständige TiO₂-Monolage auf das synthetisierte SBA-15 abgeschieden werden konnte. N₂-Adsorptionsmessungen zeigten jedoch eine starke Abnahme der spezifischen Oberfläche nach nur einem unvollständigen TiO₂-Zyklus, was auf die Verschließung von Mikroporen hinwies. Die Charakterisierung der resultierenden Proben ist in Abschnitt 5.2 thematisiert. Zur Schaffung von Nanokavitäten wurde als zusätzliches Wandmaterial SiO₂ abgeschieden und mittels DRIFTS, TGA und N₂-Physisorption untersucht.

Synthese, Beschichtung und Experimente

Orientiert an den Arbeiten von Canlas *et al.* wurde CAL auf (modifiziertes) SBA-15 aufgebracht, indem es in Toluol unter Rückfluss-Bedingungen gekocht wurde [22]. Hierzu wurden 50 ml Toluol (Sigma-Aldrich, 99,8 %) mit 100 mg CAL (Sigma-Aldrich, 95 %) und 100 mg (modifiziertes) SBA-15 (siehe Kapitel 4.3) im Ölbad (140 °C) für 60 min gekocht. Das resultierende Gemisch aus Toluol, CAL und SBA-15 wurde mit Hilfe einer Nutsche vakuumfiltriert und mit $\approx 70^\circ\text{C}$ warmen Toluol gespült. Anschließend wurde das verarbeitete SBA-15 für mindestens 12 h bei 85 °C getrocknet.

Zur Abscheidung einer SiO_2 -Wand nach dem Schema in Abbildung 31 (c) wurden im Anschluss an die CAL-Verankerung jeweils 30 mg der Probe #3-CAL (1 TiO_2 -ALD Zyklus, bestehend aus 32 TiCl_4 - und 2 H_2O -Halbzyklen) mit 5 und 10 SiO_2 -Zyklen beschichtet. Beschichtet wurde bei einer Temperatur von $\approx 50^\circ\text{C}$ (Wandtemperatur 60 °C) und einem N_2 -Basisdruck von $\approx 1,6$ mbar. Ein Zyklus bestand aus folgender Abfolge:

1. 5x Dosierung Pyridin und SiCl_4 , Haltezeit 180 s
2. 5x Spülen mit N_2 (Fluss 200 ml_n/min) für 180 s
3. 2x Dosierung Pyridin und H_2O , Haltezeit 180 s
4. 2x Spülen mit N_2 (Fluss 200 ml_n/min) für 180 s

Um eine Kontamination der Pyridin-Zuleitung mit Präkursoren zu verhindern, wurde Pyridin jeweils 5 s vor den Präkursoren eindosiert. Die Punkte 1 und 2, sowie 3 und 4 wurden jeweils gepaart ausgeführt (siehe auch Abbildung 17).

5.1 Charakterisierung von Calix[4]aren modifizierten Si-Wafern

Zur Untersuchung von (verankertem) CAL mit XPS wurden folgende Proben untersucht:

1. CAL-Pressling als Referenz, hergestellt aus 200 mg CAL, gepresst bei ≈ 128 MPa
2. Si<100>-Wafer mit 100 nm SiO_2 - und 11,6 nm TiO_2 -Schicht, unter Rückfluss-Bedingungen gekocht in Toluol mit CAL
3. Si<100>-Wafer mit 100 nm SiO_2 - und 11,6 nm TiO_2 -Schicht, unter Rückfluss-Bedingungen gekocht in Toluol
4. Si<100>-Wafer mit 100 nm SiO_2 -Schicht, unter Rückfluss-Bedingungen gekocht in Toluol mit CAL

Die Proben 2-4 wurden nach der in Abschnitt 5 beschriebenen Vorschrift mit/ohne CAL (ohne Zugabe von SBA-15) synthetisiert. Die TiO_2 -Schicht wurde wie in Abschnitt 4.2 beschrieben mittels 295 Zyklen abgeschieden. Alle XPS-Messungen wurden mit einer $\text{Mg K}\alpha$ -Röntgenquelle vermessen, wie in Anhang A beschrieben. Die Probenoberflächen waren dabei jeweils senkrecht zum Analysator ausgerichtet. Die Auswertungen wurden unter Annahme eines Shirley-Untergrundes und mit Hilfe von Voigt-Funktionen (30 % Gauss-Anteil) durchgeführt. Die Bindungsenergiekalibrierung wird in den jeweiligen Absätzen erläutert.

In Ermangelung eines CAL-Spektrums in der Literatur wurde in dieser Arbeit eine eigene Zuordnung der Spezies durchgeführt. Als Grundlage dafür dienten hochaufgelöste O 1s- und C 1s-Spektren von Poly(4-hydroxystyrol) (PHS) [41]. Dessen Monomer besitzt eine Kohlenstoffkette, an welche eine Hydroxyphenyl-Gruppe gebunden ist, siehe Abbildung 32. Die Auswertung der CAL-Referenzmessung wurde erfolgte derart, dass sowohl die Bindungsenergieabstände als auch die Halbwertsbreitenverhältnisse als Ausgangswerte für die iterativen Anpassungen zur PHS-Referenz angenommen wurden. Als Referenz für die Bindungsenergie wurde das O 1s-Signal verwendet. Weiterhin wurden die Peak-Flächen so gewählt, dass die Stöchiometrien unter Berücksichtigung der relativen Sensitivitätsfaktoren (R.S.F.) erfüllt waren. Für das C 1s-Spektrum von CAL sind die shake-up-Peaks (π - π^*) der aromatischen Verbindung markiert (für das PHS-Spektrum aus der Literatur nicht dargestellt). Zu erkennen ist, dass die Position des C 1s₍₂₎-Signals, welches C-C-Bindungen beschreibt, mit der Referenz übereinstimmt. Sowohl das C 1s₍₁₎- als auch C 1s₍₃₎-Signal sind um 0,2 eV rotverschoben.

Zu beachten ist, dass CAL eine Veränderung unter andauernder Röntgenstrahlung erfährt. Das gepresste Pellet färbte sich an der vermessenen Oberfläche von weiß zu blau-grau, siehe Abbildung 33. Eine Veränderung aufgrund der Messung im Vakuum kann ausgeschlossen werden, da die Unterseite und das Innere des Pellets die ursprüngliche weiße Farbe aufwiesen. Calixaren wird in der Literatur unter anderem als chemischer Sensor für die Detektion von Kationen verwendet [89]. Hierfür werden in der Regel die phenolischen Sauerstoffatome mit organischen Gruppen funktionalisiert. Die

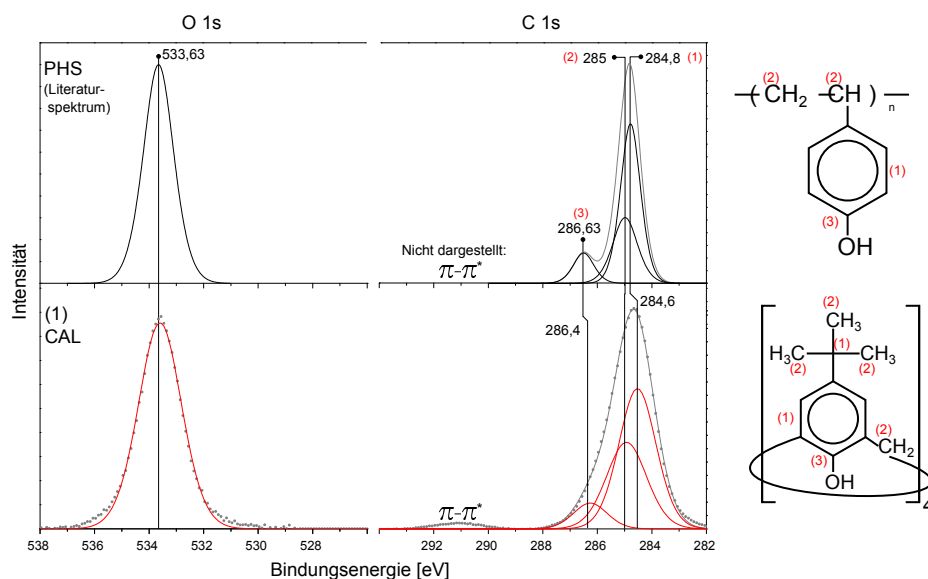


Abbildung 32: O 1s- und C 1s-Fotoelektronenspektren der PHS-Referenz [41] (oben) und des CAL-Presslings (unten) mit den jeweiligen Strukturformeln und den benannten Kohlenstoffspezies. Die C 1s shake-up-Peaks des Aromaten sind mit $\pi-\pi^*$ bezeichnet.

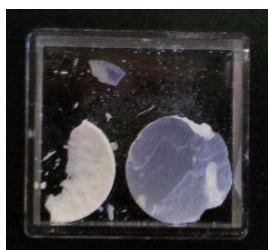


Abbildung 33: Fotografie des mittels XPS vermessenen CAL-Pellets. Das linke Bruchstück (weiß) zeigt die Farbe vor und nach der Messung, das rechte Bruchstück (grau-blau) die der vermessenen Oberfläche.

Komplex-Bildung zwischen dem jeweiligen Kation und dem Calixaren führt zu einer Farbreaktion. Der Hersteller des verwendeten Calixarens gibt dieses mit einer Reinheit von $\geq 95\%$ an, mögliche Verunreinigungen werden nicht aufgelistet. Jedoch ist es möglich, dass die Röntgenstrahlung bei der XPS-Messung eine ionische Wechselwirkung zwischen der Calixaren-Matrix und einer Verunreinigung auslöst, wodurch ein Farbzentrum gebildet wird.

Abbildung 34 stellt die O 1s-, Ti 2p- und C 1s-Detailspektren der Proben 1-4 dar. Die Bindungsenergie von Probe 1 (CAL) ist dabei auf das O 1s-Signal von PHS, die der mit Titanoxid beschichteten Si-Wafer jeweils auf das Signal $\text{Ti}^{4+} 2p = 458,8 \text{ eV}$ (für volumenartiges TiO_2) und die der Probe 4 auf $\text{Si}^{4+} 2p = 103,3 \text{ eV}$ (für SiO_2) referenziert. Probe 2 (TiO_2 beschichteter Si-Wafer, in Toluol mit CAL prozessiert) zeigt im O 1s-Spektrum neben Signalen, welche Ti-O-Ti und Carbonat (CO_3^{2-}) zugeordnet werden können, eine starke Bande bei 533,3 eV. Diese kann CAL auf der Oberfläche zugeordnet werden, wobei die Rotverschiebung um 0,3 eV im Vergleich zur CAL-Probe darauf hindeutet, dass es an die Oberfläche gebunden ist. Aufgrund der hydrophoben Struktur des CAL-Moleküls, mit CH_3 -Gruppen an der Außenseite, wird davon ausgegangen, dass kein Wassersignal vorliegt. Leider kann aufgrund der dicken TiO_2 -Schicht von 11,6 nm keine Änderung in den Ti-O-Ti-Signalen der O 1s- und Ti 2p-Spektren festgestellt werden, um einen weiteren Hinweis für eine Ti-O-C-Bindung zu erhalten.

Die Überlagerung verschiedener C 1s-Signale (CAL und Verunreinigungen) machen es unmöglich das C 1s-Spektrum zweifelsfrei in einzelne Beiträge zu zerlegen. Jedoch ist mit schwacher Intensität ein shake-up-Signal ($\pi-\pi^*$) bei 291-292 eV zu erkennen, welches auf aromatische Kohlenwasserstoffe hindeutet.

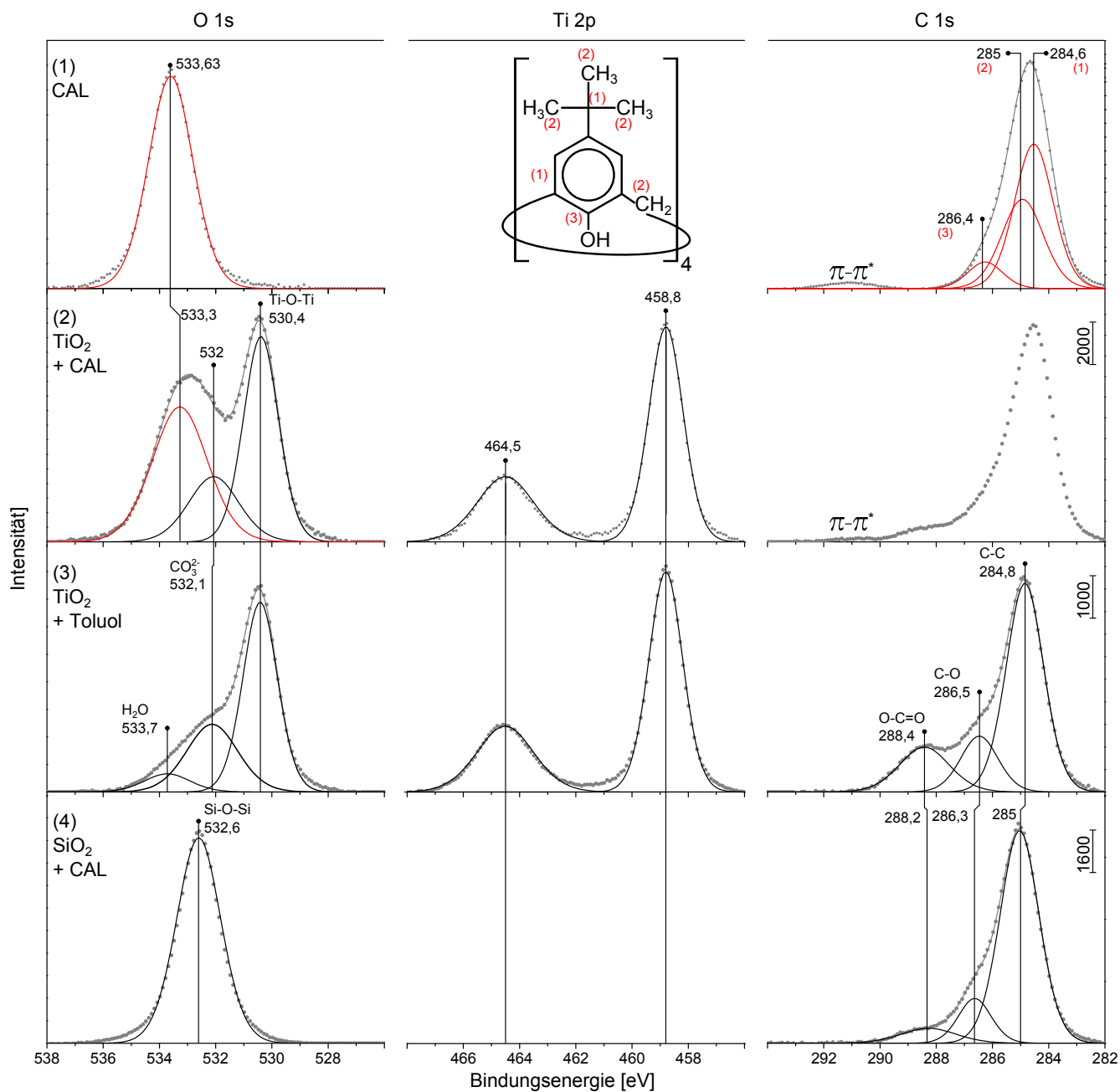


Abbildung 34: O 1s, Ti 2p- und C 1s Fotoelektronenspektren des CAL-Presslings (1), des Si-Wafers mit TiO₂ und CAL (2), mit TiO₂ ohne CAL (3) und ohne TiO₂ mit CAL (4). $\pi-\pi^*$ zeigt C 1s shake-up-Peaks von Aromaten, die vertikalen Linien die Bindungsenergien der gefitteten Spezies. CAL-Spezies sind rot dargestellt. Die abgebildeten Skalierungen gelten nur für die jeweiligen C 1s-Spektren.

Das O 1s-Spektrum von Probe 3 (TiO₂ beschichteter Si-Wafer, in Toluol prozessiert) zeigt Beiträge, welche neben dem Ti-O-Ti-Signal einem Carbonat- (532,1 eV) und einem Wassersignal (533,7 eV) [90] zugeordnet werden können. Das C 1s-Spektrum zeigt Kohlenstoffverunreinigungen, wobei die Signale bei 284,8 eV (ubiquitärer Kohlenstoff) und die Signale bei 286,5 bzw. 288,4 eV als Carbonatspezies identifizierbar sind. Das Fehlen eines ausgebildeten O 1s-Signals bei 533,3 eV und der C 1s shake-up-Peaks deuten darauf hin, dass die Signale in Probe 2 nicht von der Prozessierung in Toluol stammen. Statt dessen scheinen diese für Calix[4]aren charakteristisch zu sein.

Probe 4 (Si-Wafer, in Toluol mit CAL prozessiert) zeigt im O 1s-Spektrum ausschließlich eine Si-O-Si-Spezies bei 532,6 eV. Für die Zuordnung wurde diese, unter Berücksichtigung der R.S.F., im stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 für SiO₂, ausgewertet. Das C 1s-Spektrum weist dieselben Spezies wie Probe 3 auf, darunter Carbonat. Im Übersichtsspektrum (nicht dargestellt) wurden Signale von Natrium und Kalzium identifiziert, welche wahrscheinlich von der Reinigungsprozedur der Wafer vor dem Kochen unter Rückfluss-Bedingungen herkommen.

5.2 Charakterisierung von Calix[4]aren modifiziertem TiO₂-SBA-15

Kapitel 5.1 zeigt, dass CAL mit der angewandten Synthese nicht an SiO₂-Oberflächen bindet. Deswegen wurden als Grundlage weiterer Untersuchungen die TiO₂-beschichteten SBA-15-Proben aus Kapitel 4.3 verwendet. Die dortigen Ergebnisse zeigten, dass es nicht möglich war, eine homogene Monolage von TiO₂ auf SBA-15 abzuscheiden. Der Nachweis dafür wurde durch DRIFTS-Messungen erbracht, welche Si-OH Spezies zeigten. N₂-Adsorptionsmessungen zeigten jedoch, dass bei einem Zyklus nach mehreren Halbzyklen TiCl₄ eine gleichbleibende spezifischen Oberfläche und ein konstanter mittlerer Porenradius erhalten wurden. Die Form der Adsorptionsisothermen deutete weiterhin auf zylindrische Poren hin.

Die Probenbenennung der mit CAL modifizierten Proben orientiert sich an Kapitel 4.3:

- 8 TiCl₄-Halbzuklen → #1-CAL
- 16 TiCl₄-Halbzuklen → #2-CAL
- 32 TiCl₄-Halbzuklen → #3-CAL
- unmodifiziertes SBA-15 → SBA-15-CAL

DRIFTS

Abbildung 35 zeigt die DRIFTS-Messungen von kristallinem CAL und den mit CAL prozessierten Proben im Bereich von 3800-2750 cm⁻¹. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Intensität des CAL-Spektrums um den Faktor 33 vermindert und die TiO₂-beschichteten Proben versetzt dargestellt.

Die CAL-Messung zeigt eine deutliche Absorption über den gesamten Messbereich von 5000-850 cm⁻¹. Wird das Spektrum mit der Literatur verglichen, in welcher kristallines CAL mittels FTIR-Messungen und DFT-Rechnungen für verschiedene Konformationen untersucht wurde, lassen sich charakteristische Banden im Bereich von 3300-2800 cm⁻¹ identifizieren [91, 92]. Um 3150 cm⁻¹ liegt dabei die Absorption der C_{ar}-OH-Schwingung, bei 3056 cm⁻¹ die C_{ar}-H-Bande und im Bereich von 3000-2800 cm⁻¹ verschiedene CH₂- und CH₃-Banden.

Die TiO₂-beschichteten Proben (#1-CAL bis #3-CAL) weisen im Bereich von 3750 cm⁻¹ Silanol-Gruppen auf. Daraus kann geschlossen werden, dass die CAL-Synthese entweder keine (isolierte) Silanol-Spezies als Bindungspunkte nutzt oder diese von TiO₂ bedeckt und nicht zugänglich sind. Der Bereich um 3600 cm⁻¹ weist im Gegensatz zu der abgebildeten SBA-15-Messung einen leicht erhöhten Untergrund auf. Dies können verbrückte Silanole darstellen [44], welche bei der SBA-15-Messung durch das breite Wasser-Signal überdeckt werden. Der Bereich der CH-Banden (3000-2800 cm⁻¹) weist nach der CAL-Synthese eine deutliche Struktur auf, welche der CAL-Struktur ähnelt. Wird dieser Bereich mit Abbildung 28 (b) (S. 40) verglichen, ist ersichtlich, dass sich die Bandenstruktur deutlich von der Struktur unterscheidet, welche durch mehrere TiO₂-Zyklen verursacht wird. Die breite Bande um 3150 cm⁻¹, welche die C_{ar}-OH-Schwingung anzeigt, ist in den beschichteten Proben nicht vorhanden. Dieses Verhalten ist mit dem angenommenen Modell (Abbil-

dung 31) konsistent, wonach das CAL unter Bildung von Wasser an die Hydroxy-Gruppen bindet und das Waschen des prozessierten Pulvers mit warmen Toluol ungebundenes CAL entfernt. Weiterhin ist kein adsorbiertes Wasser im Spektrum erkennbar, was auf den hydrophoben Charakter der Methyl-Gruppen am gebundenen CAL hinweist.

Abbildung 35 zeigt, dass sich auf unmodifiziertem SBA-15 keine charakteristischen Banden des Calix[4]arens im Bereich von 3000-2800 cm⁻¹ ausbildeten. Desweiteren ist trotz der Trocknung bei 150 °C im N₂-Gasstrom vor der Messung im Bereich von 3500-3200 cm⁻¹ molekular adsorbiertes Wasser detektiert worden. Durch die Methyl-Kopfgruppen des Calix[4]arens bewirkt die Verankerung auf der Oberfläche eine geringere Benetzbarkeit mit Wasser, wie es das Fehlen der H₂O-Bande bei den Proben #1-CAL bis #3-CAL indirekt aufzeigt. Von daher kann darauf geschlossen werden, dass kein oder nur sehr wenig CAL auf unmodifiziertem SBA-15 verankert wurde.

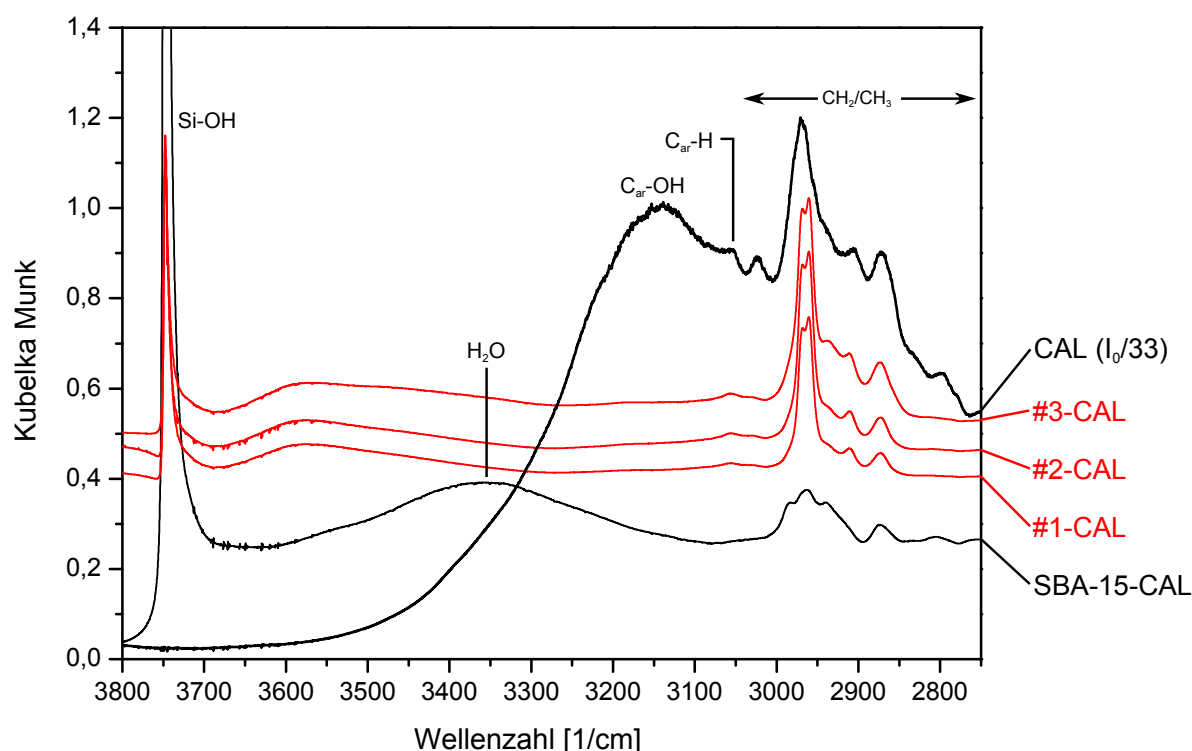


Abbildung 35: DRIFT-Spektren von kristallinem CAL, TiO₂-beschichtetem (rot) und unmodifiziertem SBA-15. Die SBA-15-Proben wurden mit CAL in Toluol prozessiert. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde das Spektrum des kristallinen CAL mit verminderter Intensität (Faktor 33) abgebildet. Die Spektren sind versetzt dargestellt.

TGA

Abbildung 36 und Tabelle 11 stellen die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse da. Neben den beschichteten Proben zeigt Abbildung 36 auch die Zersetzung von kristallinem Calix[4]aren, welche bei ≈ 280 °C beginnt und eine zweite Stufe bei 348,5 °C aufweist. Im betrachteten Temperaturbereich bis 550 °C ist die Zersetzung nicht vollständig abgeschlossen. Die mit Titanoxid beschichteten SBA-15-Proben (#1-CAL bis #3-CAL) weisen zwischen ≈ 250 °C und 550 °C eine Zersetzungsstufe auf, welche nach 5,5-6 wt-% endet und bis 550 °C in ein Plateau übergeht. Canlas *et al.* beobachteten die Verankerung von CAL auf P25 (kristallines TiO₂ mit einer Oberfläche von ≈ 60 m²/g) [22]. Die durchgeführten TGA-Messungen zeigten eine gleichartige Gewichtsabnahme im Temperaturbereich von ≈ 250-500 °C um ≈ 2,5 wt-%. Mit Hilfe der N₂-Adsorptionsdaten von Tabelle 6 kann über

$$a_{\text{CAL}} = \frac{\Delta m / M_{\text{CAL}} \cdot N_A}{A} \quad (7)$$

die Dichte a_{CAL} ($[a_{\text{CAL}}] = \text{CAL-Moleküle/nm}^2$) der verankerten CAL-Moleküle bestimmt werden. Dabei ist A die absolute Oberfläche der TGA-Probe, Δm die absolute Gewichtsabnahme der TGA-Messung, M_{CAL} die molare Masse von

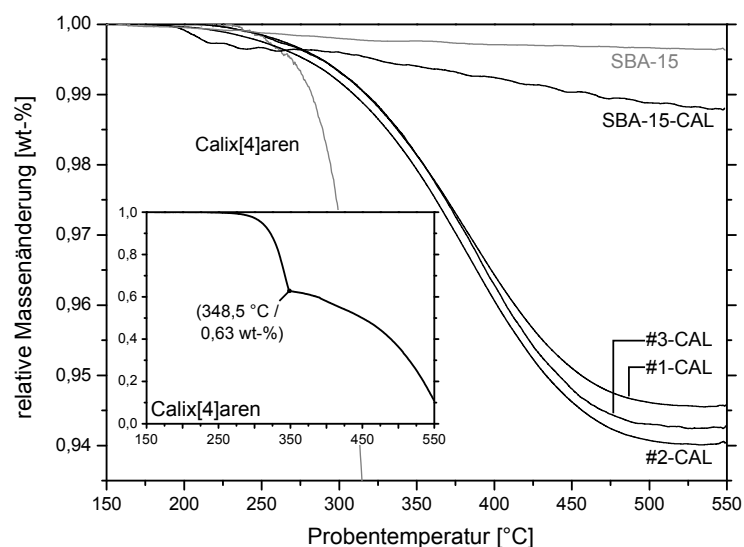


Abbildung 36: Darstellung der relativen Gewichtsabnahme bei steigender Temperatur für CAL, unmodifiziertes SBA-15 und mit CAL prozessierte Proben (SBA-15-CAL und #1/#2/#3-CAL). Alle Darstellungen sind mit einem gleitenden Mittelwert über 8,3 °C (100 Messpunkte) geglättet.

Tabelle 11: Übersicht der TGA-Auswertung für die Calix[4]aren modifizierten Proben mit angegebenen TiCl_4 -Halbzyklen. Die Calix[4]aren-Beladung wurde aus Abbildung 36 (a) und die Flächendichte a_{CAL} nach Gleichung (7) bestimmt (Fläche A aus Tabelle 6 entnommen).

Probe	TiCl_4 -HZ	Beladung CAL [wt-%]	a_{CAL} [CAL-Moleküle/ nm^2]	$1/a_{\text{CAL}}$
SBA-15-CAL	-	1,3	0,02	42,7
#1-CAL	8	5,5	0,11	9
#2-CAL	16	6,0	0,13	8
#3-CAL	32	5,8	0,12	8,23
P25-CAL ^a	-	2,6	0,25	4

^a Werte von Canlas *et al.* aus den ergänzenden Informationen entnommen [22].

Calix[4]aren (648,91 g/mol) und N_A die Avogadro-Konstante ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Im Vergleich zur Literatur ist ersichtlich, dass trotz nahezu doppelter Beladung die CAL-Dichte nur halb so groß ist [22]. Mögliche Ursachen für dieses Verhalten können aufgrund des mittleren Porendurchmessers von $\approx 5,2 \text{ nm}$ eine sterische Hinderung, als auch die nicht deckende Titanoxid-Beschichtung sein. Abbildung 37 (b) zeigt eine Fotografie der Probe #3-CAL. Nach der Kalzinierung bei 550 °C erscheint diese wieder weiß.

UV-Vis

Wie Abbildung 37 zeigt, führt die Modifikation von Titanoxid-beschichteten SBA-15 mit Calix[4]aren zu einer starken Absorption im Bereich des sichtbaren Lichtes. Canlas *et al.* beobachteten eine vergleichbare Absorption mit einem Maximum im sichtbaren Wellenlängenbereich bei 400 nm für die Verankerung von CAL auf P25 (kristallines TiO_2) [22]. Erklärt wird die Verschiebung der Absorptionskante durch einen Charge-Transfer-Übergang vom d-Orbital des Titans zum unbesetzten π^* des Phenols. Abbildung 37 (b) zeigt Fotografien von Titanoxid beschichtetem SBA-15 (Probe #3), kristallinem Calix[4]aren und der Probe #3-CAL zur Verdeutlichung des optischen Effekts.

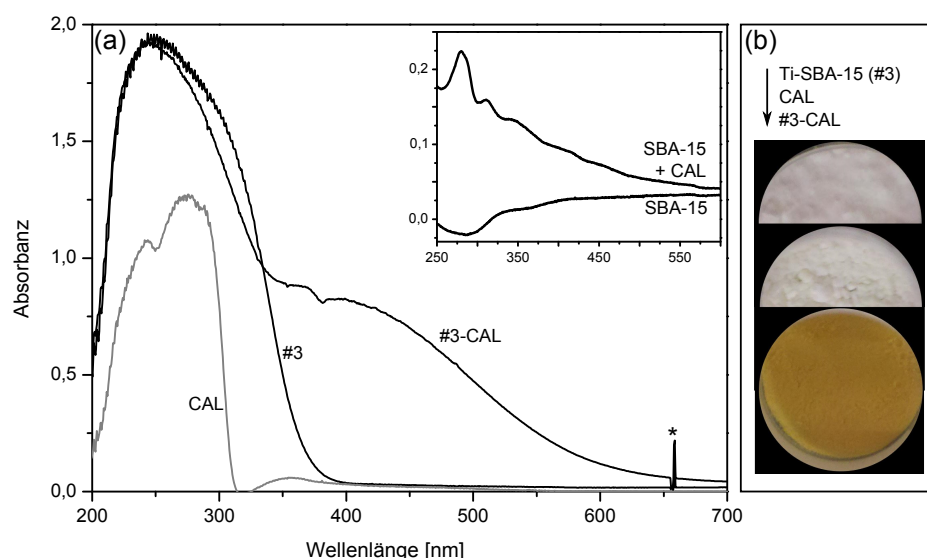


Abbildung 37: (a) UV-Vis-Messungen der TiO_2 -beschichteten SBA-15-Proben mit und ohne CAL. (b) Fotografien von TiO_2 -beschichtetem SBA-15 (oben), kristallinem CAL (mitte) und mit CAL modifiziertem TiO_2 -beschichteten SBA-15 (unten).

XPS

Wird die XPS-Oberflächenzusammensetzung der Proben #2 und #2-CAL verglichen, ergibt sich quantitativ ein Anstieg der C 1s-Signalintensität um den Faktor 5 nach der Verankerung von CAL. Tabelle 12 gibt die at-% der detektierten Signale wieder. Die O 1s-, Si^{4+} 2p- und Ti^{4+} 2p-Signale nehmen durch den steigenden Kohlenstoffanteil relativ zur Probe ohne Calix[4]aren ab. Abbildung 38 (b) zeigt die C 1s-Bereiche der zwei Proben im direkten Vergleich. Dabei wird offensichtlich, dass durch das Kochen unter Rückfluss-Bedingungen in Toluol mit CAL die Karbonatspezies der Probe #2 ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$) verschwindet und statt dessen eine Spezies C-O entsteht. Die Spezies C-H erfährt eine Verschiebung von 284,7 zu 284,2 eV. Ein *shake up*-Signal ($\pi - \pi^*$) von aromatischen Kohlenstoff konnte im C 1s-Bereich der Probe #2-CAL nicht detektiert werden.

In Abbildung 38 (c) sind die Ti 2p-Detaillspektren der Proben #2 und #2-CAL dargestellt. Durch die Anpassung der Bindungsenergie auf 103,3 eV (Si^{4+} 2p, beide Datensätze) wird deutlich, dass die Signale in der Probe #2-CAL um 0,5 eV rot verschoben sind. Diese Veränderung ist auf die Verankerung von Calix[4]arene zurückzuführen. In der Literatur wurde eine gleichartige Verschiebung von Ben Amor *et al.* bei der Untersuchung von gesputterten Titanoxidfilmen auf PET (Polyethylenterephthalat) beobachtet [93].

Tabelle 12: Vergleich der Oberflächenzusammensetzung laut XPS für synthetisiertes SBA-15, TiO_2 -beschichtetes SBA-15 (#2) und zusätzlich Calix[4]aren-modifiziertes SBA-15 (#2-CAL) in at-%.

Probe	Oberflächenzusammensetzung [at-%]				
	C 1s	Cl 2p	O 1s	Si^{4+} 2p	Ti^{4+} 2p
SBA-15 ^a	< 1	-	68	31	-
#2 ^a	2	< 1	67	29	2
#2-CAL	10	< 1	62	26	1

^a Werte aus Tabelle 7, Kapitel 4.3.1, entnommen.

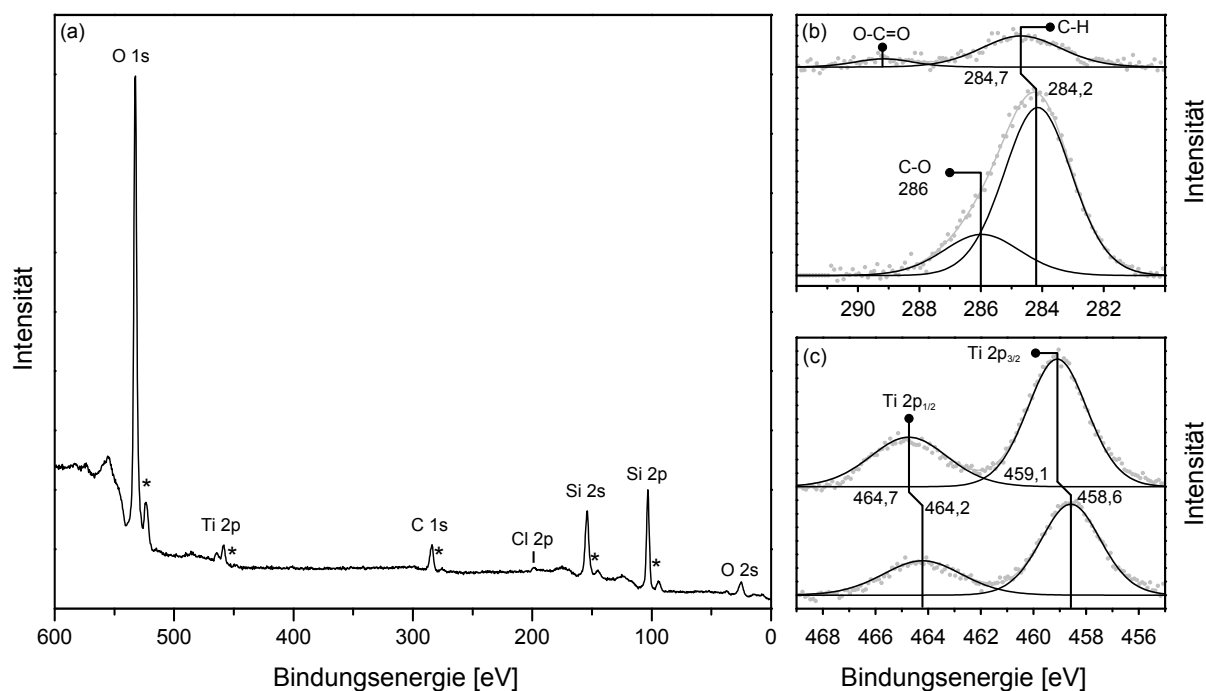


Abbildung 38: Röntgen-Fotoelektronenspektren der Probe #2-CAL: (a) Übersicht, (b) C 1s-Detailspektrum im Vergleich mit Probe #2 (oben) und (c) Ti 2p-Detailspektrum im Vergleich mit Probe #2 (oben). Die identifizierten Spezies sind schwarz gezeichnet, die Messwerte (Punkte) und die summierte Hüllkurve grau. In (a) sind Artefakte mit * markiert.

Calix[4]aren modifiziertes TiO_2 -beschichtetes SBA-15 mit SiO_2 -Wänden

Abbildung 39 zeigt die Ergebnisse der DRIFTS-Messungen der Probe #3-CAL (32 TiCl_4 -Halbzyklen) ohne und mit weiterführenden SiO_2 Beschichtungen als Wandmaterial entsprechend des Schemas in Abbildung 31 (c). Im Bereich von $3800\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ ist zu erkennen, dass die charakteristischen Banden von Calix[4]aren auf TiO_2 ($3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$) erhalten bleiben. Oberhalb von 3000 cm^{-1} bildete sich eine Feinstruktur aus.

Nach dem Dehydratisieren für 1 h bei 150°C weisen die beschichteten Proben eine ausgeprägte Wasser-Bande (molekular adsorbiertes Wasser) im Bereich von $3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ auf. Dies kann eine Folge von Porenkondensation aufgrund des verringerten Porendurchmessers oder eine Folge von erhöhter Hydrophilie durch die Ausbildung verbrückter Silanol-Gruppen sein. Die anhaltend hohe Absorption oberhalb von 3600 cm^{-1} deutet auf verbrückte Silanolschwingungen hin, welche sich aufgrund der SiO_2 -Beschichtung ausgebildet haben. Das eingesetzte Spektrum in Abbildung 39 (a) zeigt eine vergrößerte Darstellung des Bereichs $3755\text{--}3720\text{ cm}^{-1}$ (Spektren sind versetzt dargestellt). Es ist zu erkennen, dass das Maximum eine Rotverschiebung um $\approx 3\text{ cm}^{-1}$ aufgrund der Ausbildung von geminalen Silanol-Gruppen bei 3742 cm^{-1} erfährt [44]. Das Signal bei 3235 cm^{-1} wurde von Ferguson *et al.* als Adsorbiertes Pyridin-Salz ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N-HCl}$) beschrieben [37]. Dies entsteht bei dem angewandten SiO_2 -ALD-Prozess und desorbiert ab einer Temperatur von $\approx 80^\circ\text{C}$ [37].

Abbildung 39 (b) zeigt die Spektren der DRIFTS-Messungen im Bereich von $1700\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$. Wie im Bereich um 3000 cm^{-1} sind nach der SiO_2 -Beschichtung charakteristische Banden bei 1460 und 1482 cm^{-1} vorhanden. Die Signale bei 1447 , 1489 , 1540 , 1608 und 1638 cm^{-1} können in Übereinstimmung mit der Literatur der Adsorption von Pyridin auf TiO_2 zugeordnet werden [81]. Pyridin wird bei der aktuell diskutierten Probe als Katalysator während der SiO_2 -Beschichtung eingesetzt. Die ähnliche Bandenintensität ist ein Hinweis, dass das Pyridin (unabhängig von der ALD-Zykluszahl) beim ersten SiO_2 -Zyklus adsorbiert. Obwohl die CAL-Struktur im Bereich von $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ keine Veränderung aufzeigt, kann mit den vorliegenden Messungen nicht zweifelsfrei geklärt werden, ob das Pyridin innerhalb oder außerhalb der CAL-Struktur adsorbiert. Ziel der SiO_2 -Beschichtung ist die Bildung einer Wand außerhalb der Ring-Struktur. Dabei könnte das adsorbierte Pyridin (wahrscheinlich) durch eine Siliziumdioxidschicht ersetzt

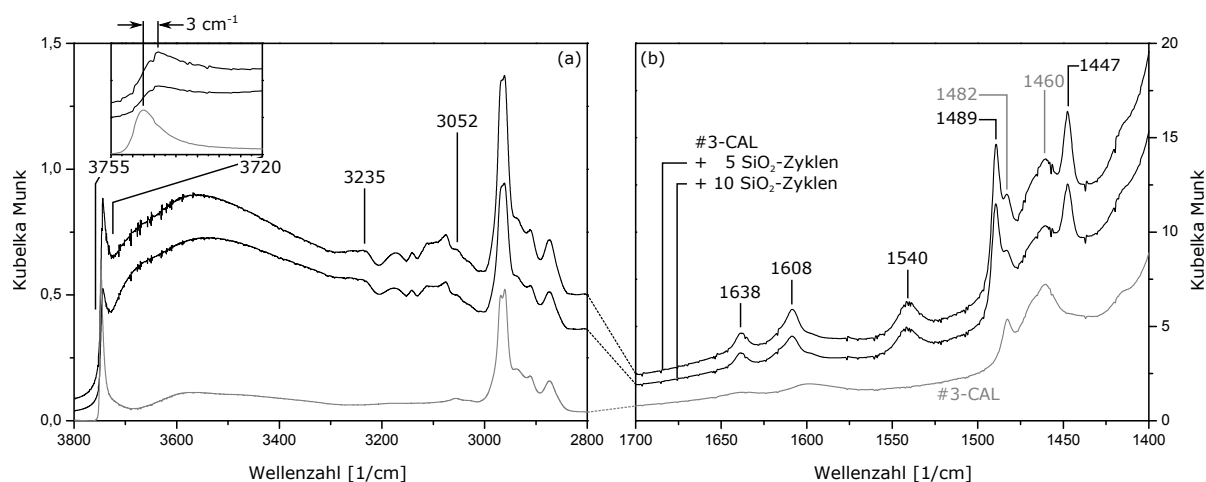


Abbildung 39: DRIFT-Spektren der Proben #3-CAL (grau) und #3-CAL, zusätzlich mit 5 bzw. 10 SiO₂-Zyklen als Wandmaterial beschichtet, im Bereich von (a) 3800-2800 cm⁻¹ und (b) 1700-1400 cm⁻¹.

werden und nur das Pyridin innerhalb des Calix[4]aren-Rings auf der Oberfläche adsorbiert bleiben. Andernfalls besteht die Möglichkeit, dass das adsorbierte Pyridin in die SiO₂-Schicht eingebaut und bei ausreichend großer Zyklenzahl überschichtet wird.

Abbildung 40 (a) zeigt die Ad- und Desorptionsisothermen der N₂-Physisorptionsmessungen für die Proben #3-CAL und #3-CAL mit zusätzlichen SiO₂-ALD-Zyklen. Die für SBA-15 charakteristische Typ IV-Isotherme bleibt nach der SiO₂-Beschichtung erhalten. Dies deutet auf weiterhin vorhandene zylindrische Poren hin.

In Abbildung 40 (b) ist die Verteilung des Porendurchmessers dargestellt. Mit zunehmender SiO₂-Zyklenzahl sinkt sowohl der mittlere Porendurchmesser als auch das spezifische Porenvolumen. Tabelle 13 fasst die Daten für der spezifischen BET-Oberflächen, der spezifischen Porenvolumina und die mittleren Porenradien der Proben zusammen. Vergleicht man die Verhältnisse der Volumina und mittleren Durchmesser der SiO₂-beschichteten Proben mit der Probe #3-CAL ($V = \pi(d/2)^2 \cdot l \rightarrow V_i/V_0 \propto (d_i/d_0)^2$) zeigt sich, dass diese gleichförmig verlaufen. Das deutet darauf hin, dass Poren nicht verschlossen, sondern gleichmäßig beschichtet werden. Ähnlich zu den Ergebnissen der ellipsometrischen Messungen von TiO₂-Abscheidungen auf Si-Wafern (vergleiche mit Abbildung 22) zeigt sich zu Beginn ein verminderter Schichtdickenzuwachs pro Zyklus. Dieser kann bei 5 SiO₂-Zyklen auf 0,02 nm/Zyklus und bei 10 SiO₂-Zyklen auf 0,05 nm/Zyklus bestimmt werden. Im Vergleich mit planaren Systemen entspricht das ungefähr 1/3 bis 1/4 der Schichtwachstumsrate. Gründe hierfür können eine verminderte Diffusion in den Poren oder die Gegenwart des hydrophoben CAL-Moleküls sein.

Tabelle 13: Übersicht der spezifischen BET-Oberfläche, der Porenvolumina und der mittleren Porendurchmesser aus den N₂-Physisorptionsmessungen für die Probe #3-CAL mit abgeschiedenen SiO₂-Wänden (5 und 10 ALD-Zyklen). Δ gibt das rechnerische Schichtdickenwachstum pro Zyklus an, bezogen auf die Probe #3-CAL.

Probe	spez. Oberfläche [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]	mittlere Porendurchmesser [nm]	Δ [nm/Zyklus]
#3 ^a	449	0,59	5,1	-
#3-CAL	357	0,53	4,8	-
#3-CAL + 5 SiO ₂ -Zyklen	303	0,42	4,6	0,02
#3-CAL + 10 SiO ₂ -Zyklen	251	0,36	3,8	0,05

^a Werte aus Tabelle 8 entnommen.

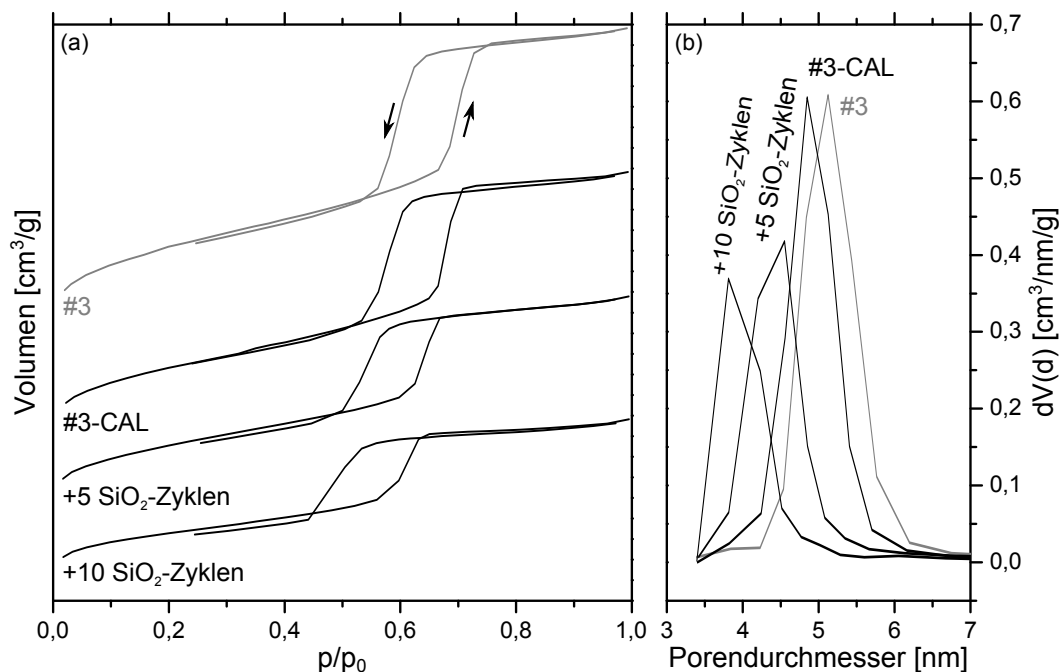


Abbildung 40: (a) Isothermendaten der N₂-Sorptionsmessung und (b) die Verteilung der Porenvolumina in Abhängigkeit der Porendurchmesser der Proben #3, #3-CAL ohne und mit anschließender SiO₂-Beschichtung (5 bzw. 10 ALD-Zyklen). Die Verteilung des Porenvolumens wurde nach dem BJH-Modell (Desorptionszweig, in (a) mit dem Pfeil nach unten gekennzeichnet) berechnet. Die Isothermen in (a) wurden versetzt dargestellt.

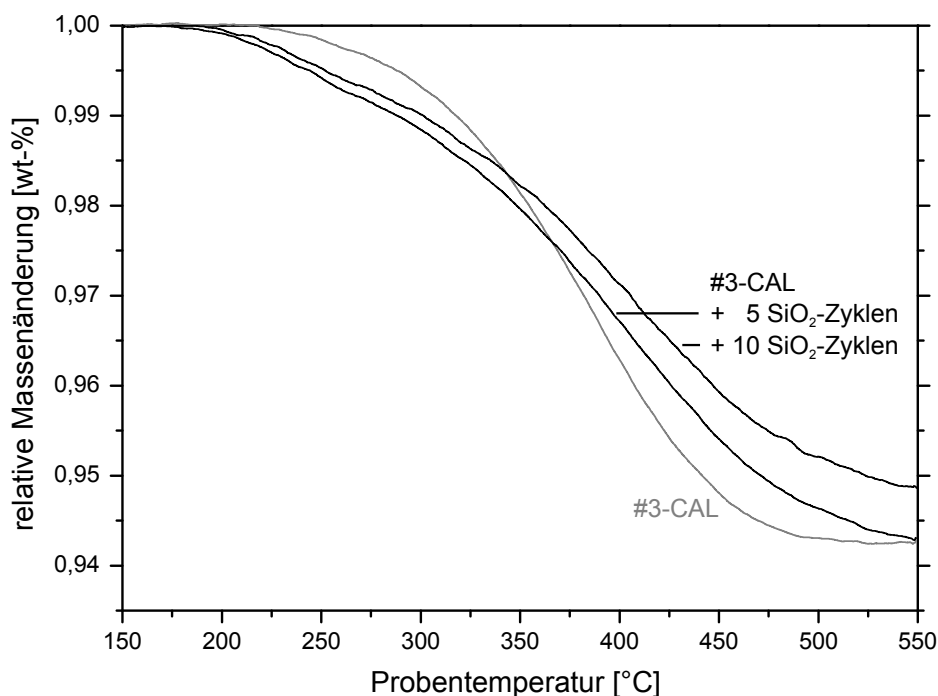


Abbildung 41: Vergleich der TGA-Auswertungen der Probe #3-CAL (TiO₂-beschichtetes SBA-15 mit verankertem Calix[4]aren) und den Proben #3-CAL mit zusätzlichen SiO₂-Beschichtungen (5 und 10 ALD-Zyklen) zur Bildung von Wänden zwischen den CAL-Molekülen. Alle Darstellungen sind mit einem gleitenden Mittelwert über 8,3 °C (100 Messpunkte) geglättet.

Abbildung 41 zeigt die TGA-Messungen von der mit der Titanoxid beschichteten Probe #3-CAL im Vergleich zu Proben, welche zusätzlich mit SiO₂-Wandmaterial (5 und 10 ALD-Zyklen) beschichtet wurden. Wie zu erkennen ist, setzt die Gewichtsabnahme bei beiden Proben mit Wandmaterial schon bei $\approx 180^\circ\text{C}$ ein. Im Gegensatz zur Probe #3-CAL wird die Zersetzung des Calix[4]arens verzögert. Bei 5 ALD-Zyklen ist die Zersetzung bei 550°C abgeschlossen, bei 10 ALD-Zyklen noch nicht. Die Verzögerung hin zu höheren Temperaturen wurde in der Literatur bei der Untersuchung von Polyamiden in SBA-15 beobachtet. Cheng *et al.* erklärten dies mit der eingeschränkten Bewegungsfreiheit der Molekülbindungen, wodurch höhere Energien zum Brechen der Bindungen benötigt werden [94].

5.3 Zusammenfassung

Mit dem Ziel, definierte Nanokavitäten in einer ALD-Beschichtung auf einem porösen Substrat zu erzeugen, wurde amorphes Titanoxid beschichtetes SBA-15 mit Calix[4]aren funktionalisiert. Versuche, Calix[4]aren auf unbeschichtetem SBA-15 zu verankern, schlugen fehl. XPS-Messungen an (TiO₂-beschichteten) Si-Wafern als Modellsystem zeigten, dass Calix[4]aren durch Kochen in Toluol unter Rückfluss-Bedingungen nicht an SiO₂ bindet. Durch den Vergleich der O 1s- und C 1s-Spektren von kristallinem Calix[4]aren und Prozessierten TiO₂-beschichteten Wafern konnte auf die Adsorption geschlossen werden. Dabei zeigten das O 1s-Spektrum des Wafers eine Komponente bei 533,3 eV, welche der Phenyl-Gruppe zugeordnet werden kann. *shake-up*-Signale im C 1s-Spektrum des Wafers um 291 eV deuten auf die aromatische Kohlenwasserstoffe des Calix[4]arens hin.

Mittels TGA und N₂-Adsorptionsmessungen war es möglich die Beladung des Gastmoleküls auf $\approx 0,12$ Moleküle/nm² (≈ 6 wt-%) auf TiO₂-beschichtetem SBA-15 zu bestimmen. XPS-Messungen konnten aufgrund der geringen Beladung keinen Nachweis für Calix[4]aren im O 1s- und C 1s-Spektrum erbringen. Jedoch zeigt der Vergleich mit der TiO₂-beschichteten SBA-15-probe ohne Calix[4]aren einen Anstieg in der Kohlenstoffsignale um den Faktor 5 auf 10 at-%. DRIFTS-Untersuchungen zeigten charakteristische Kohlenstoffschwingungen des Calix[4]arens um 3000 cm^{-1} . Im Vergleich zu den Signalen von kristallinem Calix[4]aren waren diese schärfer ausgeprägt. Um 3100 cm^{-1} konnten keine charakteristische C_{ar}-OH-Bande, welche von der Hydroxyphenyl-Gruppe herrühren, detektiert werden, was auf eine Verankerung über die Hydroxy-Gruppen des Calix[4]arens hinweist. Nach der Verankerung änderte sich die Farbe des beschichteten SBA-15 von weiß zu orange, was in der Literatur durch einen Elektronenübergang vom Titan d-Orbital zum unbesetzten π^* des Phenols erklärt wird. Die Farbänderung bewirkt eine Absorption in UV-Vis-Messungen bis $\approx 650\text{ nm}$.

Nach der Verankerung wurde das Substrat zur Ausbildung einer Wand mit SiO₂ beschichtet. Die Beschichtung mit fünf und zehn ALD-Zyklen zeigten in TGA-Messungen eine verzögerte Zersetzung des verankerten Calix[4]arens. Ein solches Verhalten wurde auch in der Literatur für Polyamide in SBA-15 beobachtet, was auf eine Reduzierung der Schwingungsfreiheitsgrade des Gastmoleküls hinweist. Die Ergebnisse zeigen, dass erfolgreich SiO₂-Wände nach dem eingangs besprochenem Schema abgeschieden werden konnten. DRIFTS-Messungen zeigten neben Calix[4]aren-Banden eine verstärkte Ausbildung von verbrückten Silanolgruppen und die Adsorption von Pyridin auf Titanoxid. Das Pyridin wurde als Katalysator im SiO₂-ALD-Prozess verwendet.

6 SiO₂-TiO₂-Nanolaminate

Unter Nanolaminaten wird eine alternierende Folge verschiedener Materialien mit einer Einzelschichtdicke im Nanometer-Bereich verstanden. Dieses Konzept wurde mittels ALD bereits erfolgreich für verschiedene Stapelsysteme angewendet. Dabei konzentriert sich die Forschung primär auf die Herstellung von dielektrischen Schichten für die Mikroelektronik. Neben Untersuchungen der gewünschten (makroskopischen) Effekte, wie die Impedanz der Schichtsysteme, wurden auch Untersuchungen zu den Wachstumseigenschaften einer neuen Einzelschicht durchgeführt. So konnten z.B. Wu *et al.* durch *in situ*-ellipsometrische Messungen feststellen, dass Zinkoxid (ZnO) auf Aluminiumoxid (Al₂O₃) erst nach 6-7 Zyklen mit konstanter Rate wächst [57].

Sowohl die Phasengrenze zum umgebenden Medium als auch die Grenzfläche zum tragenden Substrat wechselwirken mit der Dünnschicht und modifizieren deren physikalisch-chemischen Eigenschaften. Durch die geringe Konzentration der (inneren) Grenzfläche zwischen Dünnschicht und Träger lassen sich diese Einflüsse mit vielen Messmethoden aufgrund geringer Sensitivität nicht oder nur mit erhöhtem Aufwand untersuchen. In dieser Arbeit wurden SiO₂- und TiO₂-Schichten als Stapelsysteme auf Si-Wafern abgeschieden. Ziel war die Evaluation von ALD-Stapelschichten zur Untersuchung von (inneren) Grenzflächeneffekten. Hierzu wurden die Schichtsysteme mittels XPS vermessen und mit Literaturdaten, welche nicht auf Stapelschichtsystemen basieren, verglichen.

Beschichtung und Experiment

Die Nanolaminate wurden auf Si<100>-Wafer (Maße $\approx 10\text{ mm} \times 6\text{ mm}$) abgeschieden. Vor der ALD-Abscheidung wurden diese zur Entfernung organischer Verunreinigungen gereinigt (siehe Abschnitt Beschichtung und Experiment in Kapitel 4.2) und mittels Ellipsometrie (siehe Anhang A, Einfallswinkel 60-80°, Auswertemodell siehe Kapitel 4.2) vermessen. Die ellipsometrischen Messungen ergaben für alle Proben eine native Siliziumdioxidschicht mit einer Dicke von $2,2 \pm 0,1\text{ nm}$.

Alle Beschichtungen wurden in der selbst gebauten ALD-Anlage durchgeführt. Sowohl die SiO₂- als auch die TiO₂-Schichten wurden bei einer Prozesstemperatur von 55 °C (Wandtemperatur 60 °C) abgeschieden. Dies war nötig, da die SiO₂-Abscheidung mittels Pyridin katalysiert wurde und das obere Temperaturlimit festlegt (siehe Kapitel 3). Als Präkursoren kamen für die SiO₂-Abscheidung SiCl₄ (Sigma Aldrich, 99,998 %) und destilliertes Wasser (beide Oberflächenreaktionen katalysiert mit Pyridin (Sigma Aldrich, 99,9 %, wasserfrei) und für die TiO₂-Abscheidung TiCl₄ (Sigma Aldrich, 99,8 %) und destilliertes Wasser zum Einsatz. Die Prozessführung war stationär ohne kontinuierlichen Spülgasfluss. Jeder Präkursor wurde für 60 s in der Reaktionskammer gehalten (SiCl₄ und H₂O für die SiO₂-Abscheidung jeweils mit Pyridin). Anschließend wurde für 60 s mit Stickstoff (Reinheit 99,999 %) mit einem Fluss von 200 ml_n/min gespült. Wie in Abbildung 42 dargestellt, wurden zwei verschiedene Proben hergestellt. Die Schicht von Probe ALD_1/1 besteht aus zehn Zyklen, jeweils mit einer SiO₂- und einer TiO₂-Schicht im Wechsel. Probe ALD_1/2 wurde mit 10 Zyklen, bestehend aus jeweils einer SiO₂- und zwei TiO₂-Schichten beschichtet. Verglichen wurden diese Proben mit einem unbeschichteten Referenz-Wafer (ALD_Ref benannt).

Alle Proben wurden mit dem in Anhang A beschriebenen XPS-System (Mg K α -Röntgenquelle) vermessen. Um die maximale Informationstiefe zu gewährleisten, wurde die Probe senkrecht zum Detektor ausgerichtet. Aufladungseffekte wurden für alle Spektren durch eine Verschiebung der Bindungsenergien auf das Si⁰ 2p-Signal (metallisches Silizium) bei 99,3 eV berücksichtigt [83]. Die Peak-Fit-Analyse wurde mittels Voigt-Funktionen (30% Gauss-Anteil) unter der Annahme von Shirley-Untergründen durchgeführt.

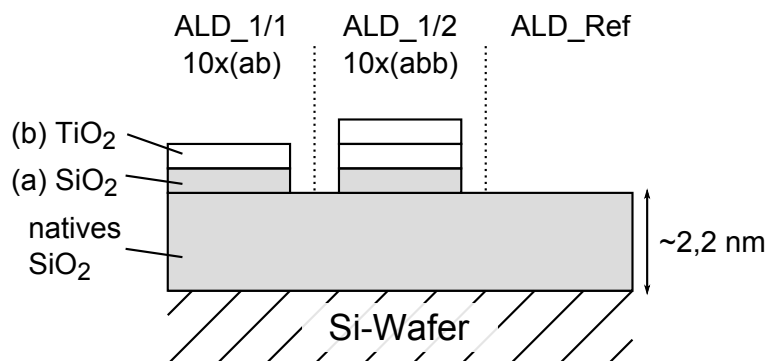


Abbildung 42: Schematische Darstellung der untersuchten Nanolaminatproben und der Referenzprobe (ALD_Ref). Die beschichteten Proben wurden mit jeweils 10 ab-Zyklen (ALD_1/1) und abb-Zyklen (ALD_1/2) beschichtet.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 43 zeigt die Detailspektren für die Bindungsenergiebereiche der O 1s-, Ti 2p- und Si 2p-Fotoemissionen der hergestellten Proben und der Referenzprobe. In Tabelle 14 sind alle Bindungsenergien der diskutierten Spezies mit Halbwertsbreiten aufgeführt.

Die Probe ALD_Ref zeigt im Si 2p-Detailspektrum drei Beiträge: Si^0 bei 99,3 eV, Si^{1+} bei 100,9 eV und Si^{4+} bei 103,5 eV, welche konsistent mit der Literatur sind [83]. Himpfel *et al.* untersuchten den Übergang von volumenartigem $\text{Si} <100>$ zu einer dünnen Siliziumoxidschicht (≤ 2 nm) [83]. Dabei wurde festgestellt, dass der Übergang von Si^0 auf Si^{4+} im Oxid nicht abrupt geschieht, sondern sich eine Übergangsschicht mit Si^{1+} - bis Si^{3+} -Anteilen ausbildet. Nach einem linearen Untergrundabzug wurden die identifizierten Si^{1+} - bis Si^{4+} -Spezies mit derselben Halbwertsbreite versehen, welche größer der Halbwertsbreite von Si^0 war. In dieser Arbeit wurde dies übernommen und die Halbwertsbreite für die Si^{1+} - und Si^{4+} -Spezies gleich gesetzt, siehe Tabelle 14.

Die Si 2p-Detailspektren der beschichteten Proben ALD_1/1 und ALD_1/2 zeigen im Bindungsenergiebereich zwischen den Si^0 - und Si^{4+} -Beiträgen einen erhöhten Untergrund. Durch die Analyse der Referenzprobe ist dort das Si^{1+} -Signal zu erwarten, welches jedoch aufgrund der geringen Signalintensität nicht weiter berücksichtigt wird. Im Vergleich zur Referenzprobe erfährt die Si^{4+} -Spezies Rotverschiebungen auf 103,0 eV (ALD_1/1) und 102,9 eV (ALD_1/2), welche in gleichem Maße auch in der Literatur für dünne, anwachsende TiO_2 -Schichten auf Si-Wafern mit deckender SiO_2 -Schicht beobachtet wurden [95]. Aufgrund der geringen Verschiebung von $\approx 0,6$ eV kann jedoch weiterhin von einer Si^{4+} -Spezies ausgegangen werden. Die Bindungsenergie einer Si^{3+} -Spezies wird in der Literatur mit 101,78 eV angegeben [83].

Das Ti $2p_{3/2}$ -Signal für volumenartiges TiO_2 wird in der Literatur mit einer Bindungsenergie von 458,8 eV, das entsprechende Ti $2p_{1/2}$ -Signal mit 464,34 eV ($\Delta = 5,54$ eV) angegeben [78]. Methaapanon *et al.* beobachteten bei der Untersuchung anwachsender TiO_2 -ALD-Beschichtungen auf SiO_2 , dass für die erste Monolage eine Blauverschiebung des Ti $2p_{3/2}$ -Signals um 0,5-0,6 eV auftritt [95]. Diese Verschiebung reduzierte sich mit steigenden ALD-Zyklen bis für ≥ 15 Zyklen eine konstante Bindungsenergie von 459 eV gemessen wurde. Abbildung 43 zeigt ein vergleichbares Verhalten für die beschichteten Proben mit ansteigenden TiO_2 -Schichten (ALD_1/1 \rightarrow ALD_1/2).

Abbildung 43 zeigt im O 1s-Detailspektrum für die beschichteten Proben drei Signale. Bei 531,1 eV (ALD_1/1) bzw. 530,7 eV (ALD_1/2) liegt das Signal der Ti-O-Ti-Bindung, bei 532,9 eV (ALD_Ref und ALD_1/1) bzw. 532,8 eV (ALD_1/2) die Si-O-Si-Bindung, vergleichbar mit der Literatur [83, 95]. Lassaletta *et al.* und Methaapanon *et al.* geben jeweils an, dass die Bindungsenergie für eine Si-O-Ti-Bindung zwischen diesen Bindungsenergien vermutet wird [87, 95]. Die Analyse in dieser Arbeit ergibt hierfür ein Signal, welches zu der Ti-O-Ti-Bindung um 0,4 eV blauverschoben ist (in Abbildung 43 rot dargestellt). Im Gegensatz zu dem Si-O-Si-Signal, folgte dieses mit steigender TiO_2 -Beschichtung (ALD_1/1 \rightarrow ALD_1/2) der Rotverschiebung des Ti-O-Ti-Signals. Durch die Analyse wurde für das Si-O 1s-Ti-Signal eine konstante Halbwertsbreite von 1 bzw. 1,1 eV erhalten (siehe Tabelle 14).

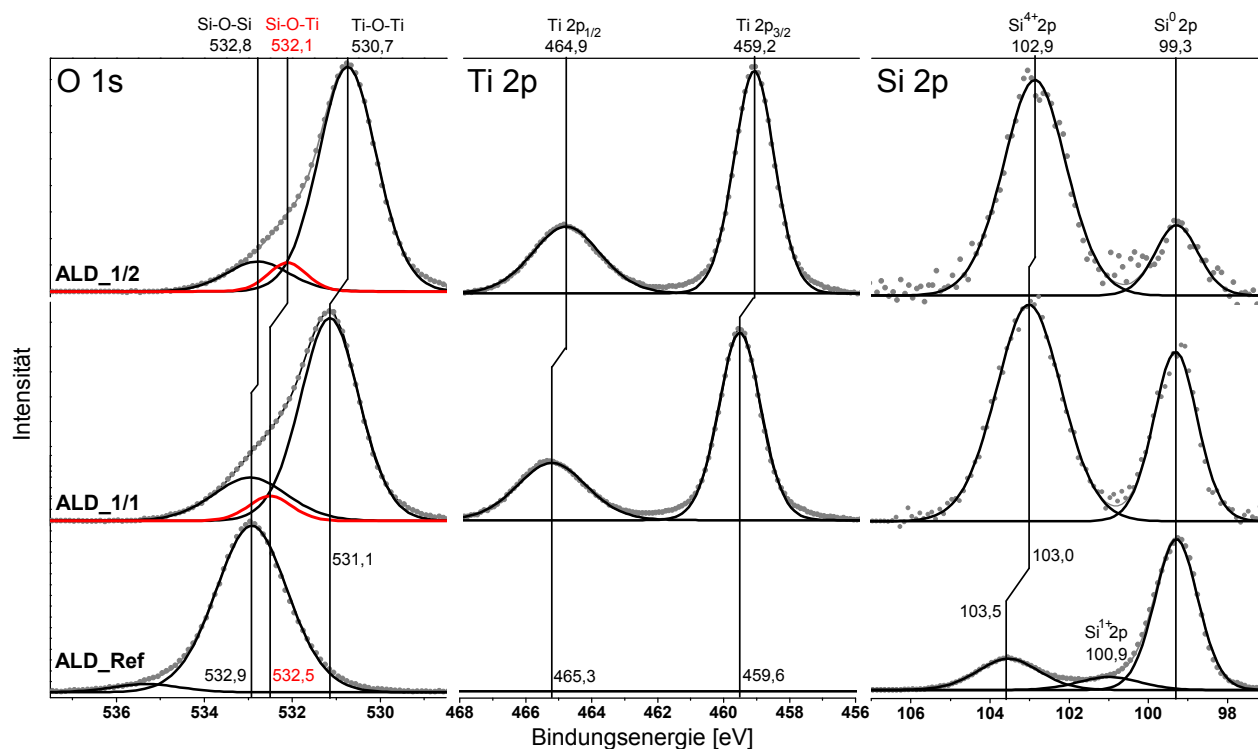


Abbildung 43: XP-Spektren der Nanolaminat-Proben (ALD_1/1 und ALD_1/2) und Referenzprobe (ALD_Ref), gezeigt sind jeweils die O 1s- (links), Ti 2p- (Mitte) und Si 2p-Detailspektren (rechts). Die vertikalen Linien deuten die zentralen Bindungsenergien der gefitteten Signale an. Die Si-O-Ti-Beiträge ist rot dargestellt.

Tabelle 14: Ergebnisse der Fit-Analyse zu den Nanolaminatproben (ALD_1/1, ALD_1/2) und der Referenzprobe (ALD_Ref) aus Abbildung 43. Die Werte geben die Bindungsenergie (Halbwertsbreite, FWHM) der zugeordneten Signale in eV an (Fehler $\pm 0,1$ eV).

Signal	Probe		
	ALD_1/1	ALD_1/2	ALD_Ref
O 1s (Si-O-Si)	532,9 (2,0)	532,8 (1,7)	532,9 (1,9)
O 1s (Si-O-Ti)	532,5 (1,1)	532,1 (1,0)	
O 1s (Ti-O-Ti)	531,1 (1,6)	530,7 (1,6)	
Ti ⁴⁺ 2p _{3/2}	459,6 (1,5)	459,2 (1,5)	
Ti ⁴⁺ 2p _{1/2}	465,3 (2,5)	464,9 (2,4)	
Si ⁴⁺ 2p	103,0 (1,9)	102,9 (1,9)	103,5 (1,8)
Si ¹⁺ 2p			101,0 (1,8)
Si ⁰ 2p	99,3 (1,3)	99,3 (1,3)	99,3 (1,3)

Zusammenfassung

Alternierende ab- und abb-Schichtstapel auf Si-Wafern mit jeweils 10 Wiederholungen wurden durch (a) SiO₂- und (b) TiO₂-ALD-Zyklen hergestellt und mit publizierten Arbeiten mittels XP-Spektroskopie verglichen. Dabei wurden die Gesamtschichtdicken derart gewählt, dass bei senkrechter Ausrichtung der Probenoberflächen zum Detektor das Si⁰ 2p-Signal detektiert und als Bezugs-Bindungsenergie genutzt werden konnte. Durch die Abscheidung von Schichtstäpeln konnten vergleichbare Verschiebungen der Si 2p- und Ti 2p-Bindungsenergien analog zur Literatur mit dünnen Einzelschichtsystemen reproduziert werden. Gegenüber diesen Systemen konnte mit den Schichtstapel eine erhöhte Empfindlichkeit erzielt werden, welche dazu genutzt wurde im O 1s-Signal verschiedene Bindungen zu identifizieren. Neben Si-O-Si- und Ti-O-Ti-Bindungen wurde ein Si-O-Ti-Signal identifiziert, welches zwischen den homogenen Metalloxid-Signalen liegt und mit steigender TiO₂-Beschichtung eine Rotverschiebung, parallel zum Ti-O-Ti-Signal, erfährt.

Die Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass Nanolamine eine geeignete Präparationsmethode für Untersuchungen von inneren Grenzflächen zwischen zwei (Dünnschicht-)Materialien darstellen und vergleichbare Ergebnisse zu Systemen mit einer geträgerten Dünnschicht erzielen.

7 Modifikation der Hydrophilie mittels ALD-Beschichtung

Die Benetzung oder Nicht-Benetzung von Oberflächen mit Flüssigkeiten umfasst weite technische Anwendungsbereiche, wie z.B. das Beschlagen von Scheiben mit Wasserdampf, der Einfluss von Reibungswiderstand in Rohren oder Mikrofluidikanälen, der Wärmeverlust von Dampf in Turbinengehäusen aufgrund von Kondensation oder die Selbstreinigungsfähigkeit von Oberflächen. Dabei wird häufig auf das polare Fluid Wasser/Wasserdampf abgezielt. Möglich sind jedoch auch unpolare Flüssigkeiten, beispielsweise Öle. Ein experimentell zugängliches Maß für die Benetzung stellt der Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens zu einer Oberfläche dar, siehe Abbildung 44 (a). Der Kontaktwinkel wird wie folgt klassifiziert (Beispiel für Wasser):

- $< 10^\circ$: superhydrophil
- $10-90^\circ$: hydrophil
- $90-150^\circ$: hydrophob
- $150-180^\circ$: superhydrophob

Die Möglichkeit die Benetzbarkeit einer Oberfläche zu modifizieren basiert auf zwei Grundprinzipien:

1. Physikalische Oberflächenmodifikation, z.B. mit Hilfe einer Mikrostrukturierung
2. Chemische Oberflächenmodifikation

Die physikalische Modifikation zielt in der Regel darauf ab, Oberflächenstrukturen auszubilden, welche offene Kavitäten unterhalb eines Tropfens bilden, sogenannte Cassie-Zustände, um eine nicht benetzende Oberfläche herzustellen [96]. Technisch werden diese Zustände häufig durch Methoden aus der Mikrostrukturierung hergestellt, indem die Oberfläche durch lithografische Methoden strukturiert wird.

Die chemische Variante basiert auf der Ausbildung oder Negierung von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und dem Fluid. Eine Möglichkeit diese Wechselwirkung zu modifizieren bilden Beschichtungen, bei denen eine dünne Schicht auf eine Oberfläche aufgebracht und diese dadurch für die Fluid-Oberflächen-Wechselwirkung verändert wird. So ist bekannt, dass Fluide mit einer hohen Oberflächenspannung (z.B. Wasser: $0,072 \text{ N/m}$) auf fluorierten oder kohlenwasserstoffhaltigen Oberflächen einen Kontaktwinkel von $\approx 120^\circ$, unpolare Flüssigkeiten mit Oberflächenspannungen von $0,025-0,04 \text{ N/m}$ jedoch einen Kontaktwinkel von $\leq 90^\circ$ ausbilden.

Für dieses Kapitel wurden unbehandelte Polycarbonat-Membranen (ohne Ionenbeschuss und nicht geätzt), wie sie auch in Kapitel 3.2 für die Beschichtung der Ionenspurmembranen verwendet wurden, mit SiO_2 und TiO_2 mittels ALD beschichtet. Beide Metalloxide weisen durch den Beschichtungsprozess polare Hydroxylgruppen [34, 67] als Oberflächenspezies auf, wodurch anzunehmen ist, dass sich durch die Beschichtung eine hydrophile Oberfläche ausbildet.

Beschichtung und Experiment

Für dieses Experiment wurden je Schichtdicke zwei unmodifizierte Polycarbonat-Membranen ($\approx 4 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$, $\approx 30 \mu\text{m}$ dick) beidseitig mit SiO_2 bzw. TiO_2 beschichtet. Vor der Beschichtung wurde jede Membran auf beiden Seiten mit Ethanol zur Entfernung von Fetten gereinigt und getrocknet.

Die SiO_2 -Beschichtung entspricht dem Prozess in Kapitel 3.2 und wird hier verkürzt wieder gegeben. Die Prozesstemperatur an der Probe war 55°C , der Basisdruck in der Reaktionskammer betrug $\approx 1,6 \text{ mbar}$. Das Prozessschema eines Zyklus bestand aus der Zugabe von Pyridin und SiCl_4 (Haltezeit 60 s), Spülen (70 s), der Zugabe von Pyridin und H_2O (Haltezeit 60 s) und abschließenden Spülens (70 s). Der Spülfluss betrug jeweils $200 \text{ ml}_n/\text{min}$.

Die TiO_2 -Beschichtung erfolgte nach dem in Kapitel 4.2 beschriebenen Prozess. Die Substrattemperatur an der Probe war 115°C , der Basisdruck in der Reaktionskammer $\approx 1,6 \text{ mbar}$. Das Prozessschema eines Zyklus bestand aus der Zugabe von TiCl_4 (Haltezeit 10 s), Spülen (30 s), der Zugabe von H_2O (Haltezeit 10 s) und Spülen (30 s). Der Spülfluss betrug jeweils $200 \text{ ml}_n/\text{min}$.

Die Kontaktwinkel wurden mit dem in Anhang A beschriebenen Gerät gemessen. Dazu wurden die Membranen in eine Vorrichtung eingesetzt, welche durch mechanische Spannung die Membran ausbreitet und eine ebene Oberfläche ohne

Gefälle gewährleistet. Jede Membran wurde entlang der 10 cm mit jeweils einem Tropfen destillierten Wassers ($\approx 2 \mu\text{l}$) im Abstand von $\approx 1 \text{ cm}$ benetzt. Jeder einzelne Kontaktwinkel wurde mittels Software als Mittelwert zwischen linkem und rechtem Winkel der Dreiphasengrenze $\approx 10 \text{ s}$ nach der Benetzung aufgenommen.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 44 zeigt die gemittelten Kontaktwinkel der SiO_2 - und TiO_2 -Beschichtungen in Abhängigkeit der Zyklenzahl (0 Zyklen entspricht der unbeschichteten Membran). Die SiO_2 -Beschichtungen wurden bis 56 Zyklen ($\approx 10 \text{ nm}$ Schichtdicke) durchgeführt. Sowohl die raue als auch die glatte Membranseite zeigen dabei eine Verringerung des Kontaktwinkels mit steigender ALD-Zyklenzahl. Der erhöhte Kontaktwinkel bei 15 Zyklen für die glatte Seite ist ein Indiz für eine ungleichmäßige Beschichtung. Eine mögliche Erklärung ist ein Inselwachstum, welches die oben beschriebenen Cassie-Zustände herstellt. Mit weiter ansteigender Schichtdicke werden diese Hohlräume abgebaut oder vermindert und gleichzeitig eine deckende Schicht SiO_2 mit polaren Silanolgruppen an der Oberfläche ausgebildet.

Die TiO_2 -Beschichtung bewirkt eine rasche Abnahme des Kontaktwinkels auf beiden Membranseiten. Unter Annahme der Schichtwachstumsrate aus Kapitel 4.2, entspricht der erste Beschichtungswert bei 75 Zyklen $\approx 2 \text{ nm}$ Schichtdicke. Die beidseitige Abnahme des Kontaktwinkels auf $< 20^\circ$ deutet dabei auf eine deckende Schicht hin. Mit fortschreiten der Beschichtung wird für die raue Membranseite eine vollständige Bedeckung ohne messbaren Kontaktwinkel und für die glatte Seite ein Kontaktwinkel $< 10^\circ$ bei einer angenommenen Schichtdicke $< 10 \text{ nm}$ erreicht. Der Unterschied im Kontaktwinkel zwischen den SiO_2 - und TiO_2 -Beschichtungen (jeweils 10° bei höheren Schichtdicken) kann verschiedene Ursachen haben:

- Höherer (unpolarer) Kohlenstoffanteil in der SiO_2 -Schicht durch Verunreinigungen
- UV-induzierte Hydrophilie in der TiO_2 -Schicht [84]

Eine unterschiedliche Hydroxyldichte kann ausgeschlossen werden, da sowohl eine vollständig hydroxylierte Schicht im Falle einer SiO_2 -Oberfläche in der Literatur mit $4,5 \text{ OH/nm}^2$ [44], als auch im Falle von TiO_2 mit $4,6\text{-}4,8 \text{ OH/nm}^2$ [97] angegeben wird.

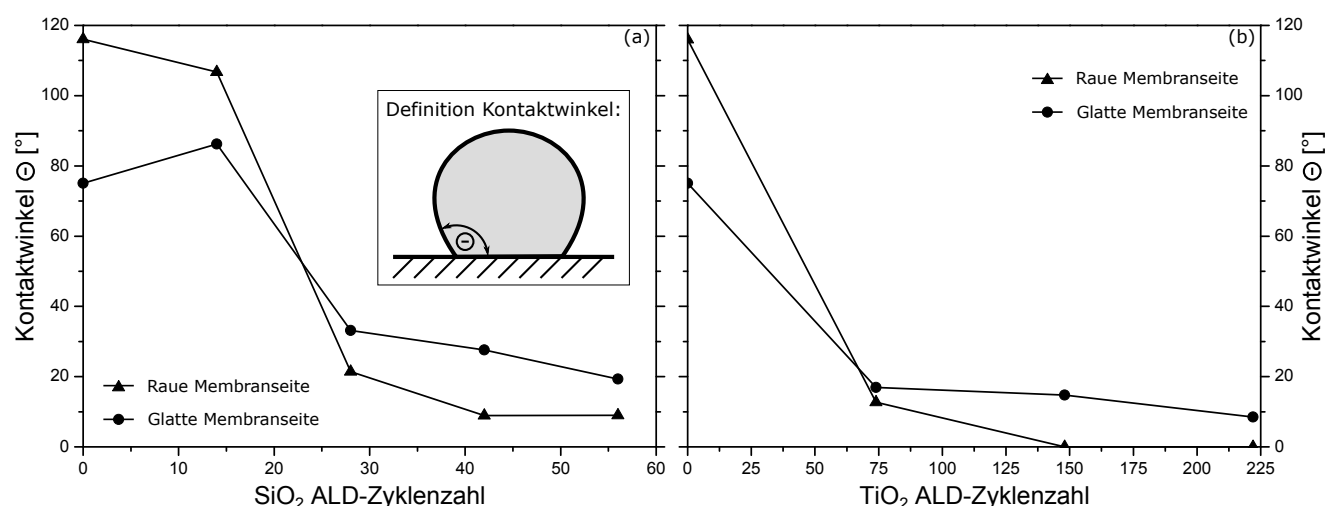


Abbildung 44: Darstellung der gemittelten Kontaktwinkel für Beschichtungen mit (a) SiO_2 und (b) TiO_2 in Abhängigkeit der Zyklen. Die maximale Schichtdicke beträgt bei der SiO_2 -Beschichtung $\approx 10 \text{ nm}$, bei der TiO_2 -Beschichtung $\approx 7,5 \text{ nm}$.

Die starke Abnahme des Kontaktwinkels der rauen Membranseite von $\approx 117^\circ$ auf 10° bzw. 0° zeigt, dass die Struktur zur Steigerung der Benetzbarkeit unterstützend wirkt. Abbildung 45 zeigt zwei Elektronenmikroskopie-Aufnahmen gleicher Skalierung von einer PC-Membran mit geätzten Ionenspuren. Dabei ist zu erkennen, dass die raue Seite Unebenheiten und Kavitäten im μm -Bereich besitzt, welche Cassie-Zustände [96] hervorrufen können. Durch eine homogene

Beschichtung dieser Strukturen ändert sich der Effekt auf den Wassertropfen, und in den nun hydrophilen Kavitäten wirken Kapillarkräfte, welche den Tropfen spreizen.

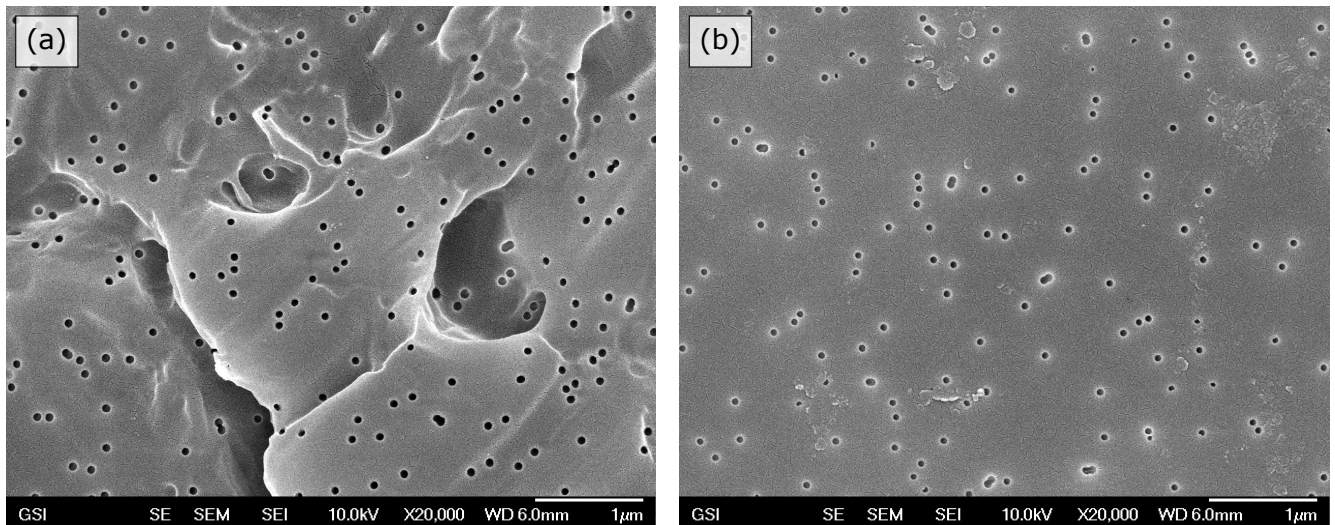


Abbildung 45: REM-Aufnahmen von Polycarbonat-Membranen mit geätzten Ionenspuren ($\approx 10^9$ Ionen/cm², Porendurchmesser ≈ 50 nm). (a) Abbildung der rauen Membranseite mit Strukturen im μm -Bereich, welche Cassie-Zustände bewirken können, (b) Abbildung der glatten Membranseite.

Zusammenfassung

Die durchgeführten Experimente zeigten, dass das Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten auf Oberflächen mittels dünner ALD-Schichten modifiziert werden kann. In dieser Arbeit wurde unmodifiziertes Polycarbonat, welches zwei verschiedene Rauheiten aufweist, mit Silizium- und Titandioxid beschichtet und anschließend der statische Kontaktwinkel mit destilliertem Wasser gemessen. Dabei wurde festgestellt, dass die hydrophobe Oberfläche durch Abscheidungen von weniger als 10 nm hydrophil wird, was zu einer vollständigen Benetzung führen kann. Die rauere Membranseite, welche ohne Beschichtung Cassie-Zustände ausbildet, zeichnet sich mit Beschichtung durch eine bessere Benetzbarkeit mit Wasser aus, was auf die Wirkung von Kapillarkräfte in den μm -Strukturen hinweist.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Atomic Layer Deposition ist eine Methode zur Abscheidung homogener dünner Filme auf planare und poröse Substrate. In dieser Arbeit wurde eine Beschichtungsanlage für den Temperaturbereich von $\leq 120^\circ\text{C}$ entwickelt, welche zur Abscheidung von amorphen SiO_2 - und TiO_2 -Schichten auf verschiedenen Substraten genutzt wurde. Bei der Konstruktion war ein Hauptmerkmal die einfache Wart- und Erweiterbarkeit für zukünftige Fragestellungen.

Genutzt wurde die Anlage zur Abscheidung von Siliziumdioxid auf poröse Ionenspur-geätzte Polycarbonat-Membranen. Die Ionenspuren können anisotrop geätzt werden, womit Porendurchmesser von $\geq 20\text{ nm}$ auf einer Länge von $30\text{ }\mu\text{m}$ realisiert werden können. Zur Abscheidung wurden die Präkursoren SiCl_4 und H_2O angewandt bei $\approx 50^\circ\text{C}$ Substrattemperatur angewandt. Möglich wurde diese Abscheidetemperatur durch die jeweilige Zudosierung von Pyridin, welches als Katalysator die Oberflächenreaktionen fördert. Verschiedene Methoden wie SAXS und TEM konnten zeigen, dass die zylindrischen Poren homogen über die gesamte Länge beschichtet wurden (maximal erreichtes Aspektverhältnis ≈ 3000 nach der Beschichtung). XPS-Messungen zeigten, dass SiO_2 abgeschieden wurde. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass keine chemische Bindung zwischen dem Polymer und dem Dünnsfilm entsteht. Stattdessen wird ein Wachstum, ausgehend von Keimen im Bereich der Oberfläche vermutet, welche mit steigender Zyklenzahl zu einer deckenden Schicht zusammen wachsen.

Neben den Polycarbonat-Membranen wurde SBA-15, ein mesoporöses SiO_2 , beschichtet. N_2 -Physisorptionsmessungen zeigten, dass bei Beschichtungen bis 6 SiO_2 -ALD-Zyklen die Oberfläche durch die Verschließung von Mikroporen abnahm. Der mittlere Porenradius reduzierte sich von $\approx 5,2\text{ nm}$ auf $\approx 4,8\text{ nm}$ ($0,03\text{-}0,05\text{ nm/Zyklus}$). DRIFTS-Messungen zeigten, dass durch den ALD-Prozess verbrückte Silanol-Gruppen entstehen. Daneben wurden im Bereich von 2250 cm^{-1} zwei Arten von gestörten Si-H-Schwingungen detektiert, welche mit zunehmender Zyklenzahl an Intensität gewinnen. Bei 2262 cm^{-1} konnte eine Si-H-Schwingung, eingerahmt von zwei Silanol-Gruppen, identifiziert werden. Bei der zweiten Si-H-Schwingung (um 2211 cm^{-1}) wird vermutet, dass eine Silanol-Gruppe durch eine Kohlenwasserstoffstruktur substituiert wurde.

Intensiv wurde die Abscheidung von Titandioxid auf planaren Si-Wafern und mesoporösem SBA-15 untersucht. Die Untersuchung beschichteter Si-Wafer durch ellipsometrische Messungen zeigte ein lineares Schichtwachstum in zwei Schritten. Bis ≈ 50 Zyklen ($\approx 1\text{ nm}$) herrschte eine Wachstumsrate von $\approx 0,018\text{ nm/Zyklus}$ vor, darüber hinaus eine Rate von $\approx 0,043\text{ nm/Zyklus}$. Dies kann mit einem verzögerten Wachstum von TiO_2 auf SiO_2 erklärt werden. XPS-Untersuchungen wiesen geringe Verunreinigungen durch Chlor und bei dickeren Schicht zusätzlich Stickstoff nach.

In der Literatur werden sowohl planare, als auch poröse Substrate bei einem kontinuierlichen Fluss in der Reaktionskammer beschichtet. Die bisherigen Ergebnisse wiesen jedoch darauf hin, dass dadurch keine deckende Schicht auf porösen Substraten erreicht werden konnte. Deswegen wurden in dieser Arbeit Halbzyklen, eine mehrmalige Dosierung und Spülung eines Präkursors direkt hintereinander, angewandt. DRIFTS-Untersuchungen an TiO_2 -beschichtetem SBA-15 zeigten, dass auf diese Weise trotz einer Variation der TiCl_4 -Bedampfung zwar eine konstante Bedeckung, aber keine vollständige Monolage ausgebildet wurde. Dies deutet darauf hin, dass nicht alle Silanol-Gruppen für die Präkursoren zugänglich waren. N_2 -Sorptionmessungen zeigten, dass die TiO_2 -Monolage die Poren nicht verblockte.

Durch eine hydrothermale Nachbehandlung konnte die abgeschiedene amorphe TiO_2 -Schicht mit einer, drei und fünf Monolagen im Autoklaven kristallisiert werden. XRD-Messungen wiesen auf die Ausbildung einer TiO_2 -Kristallstruktur mit anataser Phase hin. Unabhängig der Zyklenzahl konnte durch Anwendung der Scherrer-Gleichung ein mittlerer Kristallit-Durchmesser von $\approx 6,5\text{ nm}$ errechnet werden. N_2 -Sorptionmessungen zeigten jedoch, dass die poröse Struktur des SBA-15 zerstört wurde und die Oberfläche von $\approx 500\text{ m}^2/\text{g}$ auf $< 50\text{ m}^2/\text{g}$ abnahm.

Sowohl die amorphe, als auch die nachkristallisierte TiO_2 -Beschichtung weist in UV-Vis-Messungen mit Kubelka-Munk-Auftragungen mit $\approx 4\text{ eV}$ eine höhere Bandlücke als volumenartiges Titandioxid ($\approx 3,3\text{ eV}$) auf. Dieser Blauverschiebung wurde in der Literatur für wenige Nanometer durchmessende Titanoxid-Strukturen beobachtet. Ein weiterer Effekt kann

eine Wechselwirkung mit der Trägermaterial darstellen, welcher auch für SiO₂ getragene Titanoxid in der Literatur beobachtet wurde.

Das auf SBA-15 getragene amorphe Titandioxid wurde genutzt, um organische Moleküle zur gezielten Blockierung einer weiteren ALD-Beschichtung zu verankern. Es konnte diesbezüglich gezeigt werden, dass die Synthese, das Kochen von Calix[4]aren in Toluol unter Rückfluss-Bedingungen, keine Verankerung auf Siliziumdioxid, stattdessen aber auf amorphen Titandioxid erfolgte. Dies wurde sowohl durch TGA- als auch XPS-Untersuchungen auf (beschichteten) Si-Wafern und SBA-15 nachgewiesen. Die XPS-Untersuchungen von Modellsystemen auf Basis von Si-Wafern erlaubten die erste bekannte Zuordnung von Calix[4]aren in der Literatur. Die Synthese auf dem Titandioxid-beschichteten SBA-15 erbrachte eine Beladung von ≈ 6 wt-% ($\approx 0,12$ Molekülen/nm²). Durch UV-Vis-Messungen in diffuser Reflektion konnte die Farbänderung von weiß für das Titan modifizierte SBA-15 zu orange in Gegenwart von verankertem Calix[4]aren durch eine Absorption bis 650 nm quantifiziert werden.

Ziel der Verankerung war die Erzeugung von definierten Nano-Kavitäten innerhalb einer ALD-Schicht mit der Größe der Calix[4]aren-Moleküle (Durchmesser ≈ 2 nm). Hierzu wurden Wände zwischen den verankerten Calix[4]aren-Molekülen durch SiO₂-ALD-Beschichtungen abgeschieden. Ein direkter Nachweis der Nano-Kavitäten konnte nicht erbracht werden. Jedoch konnte mittels TGA beobachtet werden, dass sich die Zersetzung des Gastmoleküls mit steigender SiO₂-Wanddicke zu höheren Temperaturen verschob. Die Gewichtsänderungen waren vor und nach der SiO₂-Beschichtung äquivalent. DRIFTS-Untersuchungen konnten ansteigende Signale für verbrückte Silanol-Gruppen und die Adsorption von Pyridin (während der SiO₂-Beschichtung) auf Titandioxid nachweisen. N₂-Physisorptionsmessungen zeigten, dass die Poren durch die Beschichtung nicht verblockt wurden und die zylindrische Struktur erhalten blieb. Analog zu SiO₂-Beschichtungen auf unmodifiziertem SBA-15 wurde ein Schichtdickenwachstum von $\approx 0,05$ nm/Zyklus ermittelt.

Um ein besseres Verständnis für das Wachstum von Titanoxid auf SiO₂ zu erlangen, wurden Nanolamine (alternierende SiO₂- und TiO₂-Schichten) auf Si-Wafer abgeschieden. Neben der Bestätigung von Literaturergebnissen konnte erstmals das O 1s-Signal der Schichtstapel einzelnen Spezies zugeordnet werden. Dabei wurde ein Signal identifiziert, welches eine Bindungsenergie zwischen den Signalen von SiO₂ und TiO₂ besitzt. In der Literatur wurde dort ein Si-O 1s-Ti-Signal vermutet, konnte jedoch bisher nicht nachgewiesen werden.

Der Kontaktwinkel von Wasser auf beschichteten Polycarbonat-Membranen wurde in Abhängigkeit der Zyklenzahl für SiO₂- und TiO₂-Beschichtungen untersucht. Die raue Membranseite zeigt in Elektronenmikroskop-Aufnahmen eine Rauheit im Bereich weniger μm , welche sogenannte Cassie-Zustände ausbilden können. Die Folge ist ein Kontaktwinkel für Wasser auf unbehandelten Membranen von ≈ 115 - 120° auf der rauen Seite und ≈ 70 - 80° für die glatte Seite. Die Beschichtungen zeigten, dass die hydrophobe Oberfläche innerhalb von ≈ 30 (SiO₂) bzw. ≈ 75 (TiO₂) ALD-Zyklen (super-)hydrophil wurden. Ab 150 TiO₂-Zyklen wurde das applizierte Wasser auf der rauen Membranseite vollständig gespreizt (Kontaktwinkel 0°). Diese Superhydrophilie kann auf die Kombination der TiO₂-Beschichtung und der Oberflächenstruktur im μm -Bereich zurückgeführt werden, wodurch der Effekt der ursprünglichen Cassie-Zustände umgekehrt wurde. Diese Änderung des Kontaktwinkels innerhalb weniger Nanometer auf $\leq 20^\circ$ zeigt das Potential der Oberflächenmodifikation mittels ALD.

Atomic Layer Deposition wird bisher nur selten industriell eingesetzt. Jedoch steigt die Zahl der Publikationen, welche sich außerhalb des Gebiets der Mikro- und Halbleitertechnologie bewegen. In dieser Arbeit wurden verschiedene planare und poröse Substrate beschichtet und es konnte aufgezeigt werden, dass dünne Schichten im Bereich von wenigen Nanometern große Einflüsse auf makroskopische Eigenschaften haben. Die Möglichkeit, mesoporöse Systeme ohne vollständigen Verlust der Oberfläche zu modifizieren, ist eine große Chance zur Effizienzsteigerung für viele Bereiche, beispielsweise der heterogenen Katalyse. Auch wenn der hier angewandte Kristallisationsprozess zum Verlust der Porosität des Trägers (SBA-15) führte, konnte das Potential, amorphe Schichten abzuscheiden und gezielt in eine kristalline Phase umzuwandeln, aufgezeigt werden.

Der Nachweis, dass Nano-Kavitäten mit Gastmolekülen und anschließender ALD-Beschichtung auf porösen Systemen

hergestellt werden können, erbringt diese Arbeit nicht direkt. Jedoch zeigen die ersten Versuche das Potential dieser Methode auf und kann zu neuen Wegen führen, um z.B. metallische Nanopartikel größenselektiv abzuscheiden. Calixarene werden in der Literatur häufig mit modifizierten Kopf- oder Fußgruppen verwendet. Solche Systeme können für weitergehende Funktionalisierungen einer Oberfläche genutzt werden, welche über eine lokale Verhinderung einer ALD-Abscheidung hinaus gehen. Ein denkbarer Anwendungsbereich ist z.B. die (Bio-)Sensorik.

Die Forschung zu Nanolaminaten bewegt sich primär im Feld der Mikroelektronik zur Optimierung dielektrischer Schichtstapel. Soweit bekannt ist, wurde die Nutzung von Stapelsystemen zur Untersuchung von inneren Grenzflächen-Effekten bisher nicht publiziert. Das in dieser Arbeit gegebene Beispiel für die XP-Spektroskopie, welches Aussagen über die bekannte Literatur hinaus treffen konnte, zeigt das Potential dieser Methode. Dabei sind noch viele Fragen offen, die auch den Wachstumsvorgang eines Materials auf einem Anderen betreffen. Hierfür gilt es weitere Untersuchungsmethoden für ein umfassenderes Verständnis zu nutzen.

Durch die durchgeführten Experimente konnte das Benetzungsverhalten von Wasser auf Polymer-Oberflächen stark beeinflusst werden. Da der ALD-Prozess auch die Funktionalisierung von geometrisch komplexen und porösen Substraten ermöglicht, sind Anwendungen in Mikrofluidiksystemen oder in Filtern denkbar. Um eine Verbesserung zu bisherigen technischen Standards zu erreichen, müssen jedoch noch Fragen, wie z.B. die Haftung einer ALD-Schicht auf dem Substrat, beantwortet werden.

Wie in der Einleitung erwähnt, ist zur Zeit ein ALD-Einsatz im industriellen Maßstab außerhalb der Halbleitertechnologie durch den Kostenvorteil etablierter Prozesse unwahrscheinlich. Deswegen sollten neue Prozessansätze entwickelt werden, welche eine Hochskalierung erlauben.

Literatur

- [1] H. C. M. Knoop, E. Langereis, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels. Conformality of Plasma-Assisted ALD: Physical Processes and Modeling. Journal of The Electrochemical Society, 157(12):G241–G249, 2010.
- [2] M. Ritala and J. Niinistö. Industrial Applications of Atomic Layer Deposition. ECS Trans., 25(8):641–652, 2009.
- [3] D. Munoz-Rojas and J. MacManus-Driscoll. Spatial atmospheric atomic layer deposition: a new laboratory and industrial tool for low-cost photovoltaics. Materials Horizons, 1(3):314–320, 2014.
- [4] P. Poodt, R. Knaapen, A. Illiberi, F. Roozeboom, and A. van Asten. Low temperature and roll-to-roll spatial atomic layer deposition for flexible electronics. Journal of Vacuum Science & Technology A, 30(1), 2012.
- [5] K. Sharma, R. A. Hall, and S. M. George. Spatial atomic layer deposition on flexible substrates using a modular rotating cylinder reactor. Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films), 33(1):01A132 (8 pp.)–01A132 (8 pp.), 2015.
- [6] C. Detavernier, J. Dendooven, S. P. Sree, K. F. Ludwig, and J. A. Martens. Tailoring nanoporous materials by atomic layer deposition. Chemical Society Reviews, 40(11):5242–5253, 2011.
- [7] D. G. Coronell, E. W. Egan, G. Hamilton, A. Jain, R. Venkatraman, and B. Weitzman. Monte Carlo simulations of sputter deposition and step coverage of thin films. Thin Solid Films, 333(1-2):77–81, 1998.
- [8] W. F. A. Besling, M. L. Ignacimoutou, A. Humbert, M. Mellier, and J. Torres. Continuity and morphology of TaN barriers deposited by Atomic Layer Deposition and comparison with physical vapor deposition. Microelectronic Engineering, 76(1-4):60–69, 2004.
- [9] T. Karabacak and T. M. Lu. Enhanced step coverage by oblique angle physical vapor deposition. Journal of Applied Physics, 97(12), 2005.
- [10] G. B. Raupp and T. S. Cale. Step coverage prediction in low-pressure chemical vapor deposition. Chemistry of Materials, 1(2):207–214, 1989.
- [11] T. Cale, D. Richards, and D. Yang. Opportunities for materials modeling in microelectronics: Programmed rate chemical vapor deposition. Journal of Computer-Aided Materials Design, 6(2-3):283–309, 1999.
- [12] G. Ozaydin-Ince and K. K. Gleason. Tunable Conformality of Polymer Coatings on High Aspect Ratio Features. Chemical Vapor Deposition, 16(1-3):100–105, 2010.
- [13] L. Djomeni, T. Mourier, S. Minoret, S. Fadloun, F. Pierrat, S. Burgess, A. Price, Y. Zhou, C. Jones, D. Mathiot, and S. Maitrejean. Study of low temperature MOCVD deposition of TiN barrier layer for copper diffusion in high aspect ratio through silicon vias. Microelectronic Engineering, 120:127–132, 2014.
- [14] P. Shukla, E. M. Minogue, T. M. McCleskey, Q. X. Jia, Y. Lin, P. Lu, and A. K. Burrell. Conformal coating of nanoscale features of microporous Anodisc (TM) membranes with zirconium and titanium oxides. Chemical Communications, (8):847–849, 2006.
- [15] E. Bauer, A. H. Mueller, I. Usov, N. Suvorova, M. T. Janicke, G. L. N. Waterhouse, M. R. Waterland, Q. X. Jia, A. K. Burrell, and T. M. McCleskey. Chemical Solution Route to Conformal Phosphor Coatings on Nanostructures. Advanced Materials, 20(24):4704–+, 2008.
- [16] Z. Miao, D. S. Xu, J. H. Ouyang, G. L. Guo, X. S. Zhao, and Y. Q. Tang. Electrochemically induced sol-gel preparation of single-crystalline TiO₂ nanowires. Nano Letters, 2(7):717–720, 2002.

-
- [17] Y. Xu, X. Zhu, Y. Dan, J. H. Moon, V. W. Chen, A. T. Johnson, J. W. Perry, and S. Yang. Electrodeposition of three-dimensional titania photonic crystals from holographically patterned microporous polymer templates. Chemistry of Materials, 20(5):1816–1823, 2008.
- [18] S. O. Kucheyev, J. Biener, Y. M. Wang, T. F. Baumann, K. J. Wu, T. van Buuren, A. V. Hamza, J. H. Satcher, J. W. Elam, and M. J. Pellin. Atomic layer deposition of ZnO on ultralow-density nanoporous silica aerogel monoliths. Applied Physics Letters, 86(8), 2005.
- [19] J. W. Elam, G. Xiong, C. Y. Han, H. H. Wang, J. P. Birrell, U. Welp, J. N. Hryn, M. J. Pellin, T. F. Baumann, J. F. Poco, and J. H. Satcher. Atomic layer deposition for the conformal coating of nanoporous materials. Journal of Nanomaterials, 2006.
- [20] J. Biener, T. F. Baumann, Y. M. Wang, E. J. Nelson, S. O. Kucheyev, A. V. Hamza, M. Kemell, M. Ritala, and M. Leskela. Ruthenium/aerogel nanocomposites via atomic layer deposition. Nanotechnology, 18(5), 2007.
- [21] T. W. Hamann, A. B. E. Martinson, J. W. Elam, M. J. Pellin, and J. T. Hupp. Aerogel templated ZnO dye-sensitized solar cells. Advanced Materials, 20(8):1560–+, 2008.
- [22] C. P. Canlas, J. L. Lu, N. A. Ray, N. A. Grosso-Giordano, S. Lee, J. W. Elam, R. E. Winans, R. P. Van Duyne, P. C. Stair, and J. M. Notestein. Shape-selective sieving layers on an oxide catalyst surface. Nature Chemistry, 4(12):1030–1036, 2012.
- [23] Y. Du, X. Du, and S. M. George. SiO₂ film growth at low temperatures by catalyzed atomic layer deposition in a viscous flow reactor. Thin Solid Films, 491(1-2):43–53, 2005.
- [24] S. M. George. Atomic Layer Deposition: An Overview. Chemical Reviews, 110(1):111–131, 2010.
- [25] J. D. Ferguson, A. W. Weimer, and S. M. George. Atomic layer deposition of Al₂O₃ and SiO₂ on BN particles using sequential surface reactions. Applied Surface Science, 162:280–292, 2000.
- [26] D. Longrie, D. Deduytsche, and C. Detavernier. Reactor concepts for atomic layer deposition on agitated particles: A review. Journal of Vacuum Science & Technology A, 32(1), 2014.
- [27] J. A. McCormick. Atomic layer deposition on nanoparticles in a rotary reactor. Thesis, 2007.
- [28] J. R. Wank, S. M. George, and A. W. Weimer. Coating fine nickel particles with Al₂O₃ utilizing an atomic layer deposition-fluidized bed reactor (ALD-FBR). Journal of the American Ceramic Society, 87(4):762–765, 2004.
- [29] W. Gu and C. P. Tripp. Role of water in the atomic layer deposition of TiO₂ on SiO₂. Langmuir, 21(1):211–216, 2005.
- [30] G. Sauerbrey. Verwendung Von Schwingquarzen Zur Wägung Dünner Schichten Und Zur Mikrowägung. Zeitschrift für Physik, 155(2):206–222, 1959.
- [31] <http://www.atmel.com/devices/atmega32.aspx>, 13.06.2013.
- [32] http://de.wikipedia.org/wiki/EIA_485, 01.07.2014.
- [33] <http://www.modbus.org/specs.php>, 17.07.2012.
- [34] O. Sneh, M. L. Wise, A. W. Ott, L. A. Okada, and S. M. George. Atomic Layer Growth of SiO₂ on Si(100) Using SiCl₄ and H₂ in a Binary Reaction Sequence. Surface Science, 334(1-3):135–152, 1995.

-
- [35] J. W. Klaus, O. Sneh, A. W. Ott, and S. M. George. Atomic layer deposition of SiO₂ using catalyzed and uncatalyzed self-limiting surface reactions. Surface Review and Letters, 06(03n04):435–448, 1999.
- [36] J. W. Klaus and S. M. George. Atomic layer deposition of SiO₂ at room temperature using NH₃-catalyzed sequential surface reactions. Surface Science, 447(1-3):81–90, 2000.
- [37] J. D. Ferguson, E. R. Smith, A. W. Weimer, and S. M. George. ALD of SiO₂ at room temperature using TEOS and H₂O with NH₃ as the catalyst. Journal of the Electrochemical Society, 151(8):G528–G535, 2004.
- [38] S. Kamiyama, T. Miura, and Y. Nara. Comparison between SiO₂ films deposited by atomic layer deposition with SiH₂[N(CH₃)₂]₂ and SiH[N(CH₃)₂]₃ precursors. Thin Solid Films, 515(4):1517–1521, 2006.
- [39] <http://www.internetchemie.info/chemiewiki/index.php?title=Bindungs%C3%A4ngen>, 28.04.2015.
- [40] N. Sobel, C. Hess, M. Lukas, A. Spende, B. Stühn, M. E. Toimil-Molares, and C. Trautmann. Conformal SiO₂ coating of sub-100 nm diameter channels of polycarbonate etched ion-track channels by atomic layer deposition. Beilstein Journal of Nanotechnology, 6:472–479, 2015.
- [41] G. Beamson and D. Briggs. High resolution XPS of organic polymers: the Scienta ESCA300 database. John Wiley & Sons, Chichester, 1992.
- [42] C. A. Wilson, R. K. Grubbs, and S. M. George. Nucleation and growth during Al₂O₃ atomic layer deposition on polymers. Chemistry of Materials, 17(23):5625–5634, 2005.
- [43] J. D. Ferguson, A. W. Weimer, and S. M. George. Atomic layer deposition of Al₂O₃ films on polyethylene particles. Chemistry of Materials, 16(26):5602–5609, 2004.
- [44] E.F. Vasant, P. Van Der Voort, and K.C. Vrancken. Characterization and chemical modification of the silica surface. studies in surface science and catalysis. Elsevier Science B.V., 1995.
- [45] R. C. Ramola, A. Negi, A. Semwal, S. Chandra, J. M. S. Rana, R. G. Sonkawade, and D. Kanjilal. High-Energy Heavy-Ion Irradiation Effects in Makrofol-KG Polycarbonate and PET. Journal of Applied Polymer Science, 121(5):3014–3019, 2011.
- [46] B. Kuttich, M. Engel, C. Trautmann, and B. Stühn. Tailored nanochannels of nearly cylindrical geometry analysed by small angle X-ray scattering. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 114(2):387–392, 2014.
- [47] B. A. McCool and W. J. DeSisto. Self-limited pore size reduction of mesoporous silica membranes via pyridine-catalyzed silicon dioxide ALD. Chemical Vapor Deposition, 10(4):190–+, 2004.
- [48] Benjamin A. McCool and William J. DeSisto. Synthesis and Characterization of Silica Membranes Prepared by Pyridine-Catalyzed Atomic Layer Deposition. Industrial & Engineering Chemistry Research, 43(10):2478–2484, 2004.
- [49] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. Science, 279(5350):548–552, 1998.
- [50] R. Herbert. Synthesis, Characterization and Catalysis of Nanostructured Vanadia Model Catalysts for Partial Oxidation of Propane. Thesis, 2009.
- [51] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Units=SI&Type=IR SPEC&Index=0IR-SPEC>, 28.04.2015.

-
- [52] J. Gallardo, A. Durán, D. Di Martino, and R.M. Almeida. Structure of inorganic and hybrid SiO₂ sol-gel coatings studied by variable incidence infrared spectroscopy. Journal of Non-Crystalline Solids, 298(2-3):219–225, 2002.
- [53] Roozbeh Javad Kalbasi, Majid Kolahdoozan, and Mahsa Rezaei. Synthesis and characterization of PVAm/SBA-15 as a novel organic–inorganic hybrid basic catalyst. Materials Chemistry and Physics, 125(3):784–790, 2011.
- [54] Shih-Yuan Chen, Takehisa Mochizuki, Yohko Abe, Makoto Toba, and Yuji Yoshimura. Ti-incorporated SBA-15 mesoporous silica as an efficient and robust Lewis solid acid catalyst for the production of high-quality biodiesel fuels. Applied Catalysis B: Environmental, 148–149(0):344–356, 2014.
- [55] Anna Wach, Marek Drozdek, Barbara Dudek, and Piotr Kuśtrowski. Surface characterization of polyvinylamine/SBA-15 hybrid material. Surface and Interface Analysis, 46(10–11):1021–1027, 2014.
- [56] M. J. D. Low, A. G. Severdia, and J. Chan. The Reaction of Ammonia with =Si-O-SiHCl₂ Monolayers on Silica. Journal of Catalysis, 71(1):144–151, 1981.
- [57] Y. Wu, S. E. Potts, P. M. Hermkens, H. C. M. Knoop, F. Roozeboom, and W. M. M. Kessels. Enhanced Doping Efficiency of Al-Doped ZnO by Atomic Layer Deposition Using Dimethylaluminum Isopropoxide as an Alternative Aluminum Precursor. Chemistry of Materials, 25(22):4619–4622, 2013.
- [58] E. Vella, G. Buscarino, G. Vaccaro, and R. Boscaino. Structural organization of silanol and silicon hydride groups in the amorphous silicon dioxide network. The European Physical Journal B, 83(1):47–52, 2011.
- [59] S. Chakraborty, S. Bandyopadhyay, R. Ameta, R. Mukhopadhyay, and A.S. Deuri. Application of FTIR in characterization of acrylonitrile-butadiene rubber (nitrile rubber). Polymer Testing, 26(1):38–41, 2007.
- [60] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska. Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984). Pure and Applied Chemistry, 57(4):603–619, 1985.
- [61] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, and M. Thommes. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.
- [62] J. P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schlögl, and C. Hess. Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2:110–118, 2011.
- [63] M. Ritala, M. Leskela, L. Niinisto, and P. Haussalo. Titanium Isopropoxide as a Precursor in Atomic Layer Epitaxy of Titanium-Dioxide Thin-Films. Chemistry of Materials, 5(8):1174–1181, 1993.
- [64] J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, M. Ritala, and M. Leskela. Titanium isopropoxide as a precursor for atomic layer deposition: characterization of titanium dioxide growth process. Applied Surface Science, 161(3-4):385–395, 2000.
- [65] V. R. Rai and S. Agarwal. Surface reaction mechanisms during ozone-based atomic layer deposition of titanium dioxide. Journal of Physical Chemistry C, 112(26):9552–9554, 2008.
- [66] S. P. Sree, J. Dendooven, K. Masschaele, H. M. Hamed, S. R. Deng, S. Bals, C. Detavernier, and J. A. Martens. Synthesis of uniformly dispersed anatase nanoparticles inside mesoporous silica thin films via controlled breakup and crystallization of amorphous TiO₂ deposited using atomic layer deposition. Nanoscale, 5(11):5001–5008, 2013.
- [67] J. Aarik, J. Karlis, H. Mandar, T. Uustare, and V. Sammelselg. Influence of structure development on atomic layer deposition of TiO₂ thin films. Applied Surface Science, 181(3-4):339–348, 2001.

-
- [68] J. D. Ferguson, A. R. Yoder, A. W. Weimer, and S. M. George. TiO₂ atomic layer deposition on ZrO₂ particles using alternating exposures of TiCl₄ and H₂O. Applied Surface Science, 226(4):393–404, 2004.
- [69] G. Triani, P. J. Evans, D. J. Attard, K. E. Prince, J. Bartlett, S. Tan, and R. P. Burford. Nanostructured TiO₂ membranes by atomic layer deposition. Journal of Materials Chemistry, 16(14):1355–1359, 2006.
- [70] D. R. G. Mitchell, G. Triani, and Z. Zhang. Hydrothermal crystallization of amorphous titania films deposited using low temperature atomic layer deposition. Thin Solid Films, 516(23):8414–8423, 2008.
- [71] G. Triani, J. A. Campbell, P. J. Evans, J. Davis, B. A. Latella, and R. P. Burford. Low temperature atomic layer deposition of titania thin films. Thin Solid Films, 518(12):3182–3189, 2010.
- [72] J. Leem, I. Park, Y. Li, W. Zhou, Z. Jin, S. Shin, and Y. S. Min. Role of HCl in Atomic Layer Deposition of TiO₂ Thin Films from Titanium Tetrachloride and Water. Bulletin of the Korean Chemical Society, 35(4):1195–1201, 2014.
- [73] G. Luka, B. S. Witkowski, L. Wachnicki, M. Andrzejczuk, M. Lewandowska, and M. Godlewski. Kinetics of anatase phase formation in TiO₂ films during atomic layer deposition and post-deposition annealing. Crystengcomm, 15(46):9949–9954, 2013.
- [74] M. Ritala, M. Leskela, and E. Rauhala. Atomic Layer Epitaxy Growth of Titanium-Dioxide Thin-Films from Titanium Ethoxide. Chemistry of Materials, 6(4):556–561, 1994.
- [75] K. (Hrsg.) Jousten. Wutz Handbuch Vakuumtechnik. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2010.
- [76] C. Hess. Nanostructured Catalysts: Selective Oxidations. RSC, Cambridge, 2011.
- [77] D. Briggs (ed.) and J. T. Grant (ed.). Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. IM Publications and SurfaceSpectra Limited, Chichester and Manchester, 2003.
- [78] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, and Kenneth D. Bomben. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, 1992.
- [79] F. X. Zhang, X. Carrier, J. M. Krafft, Y. Yoshimura, and J. Blanchard. Insight into the structure and localization of the titania overlayer in TiO₂-coated SBA-15 materials. New Journal of Chemistry, 34(3):508–516, 2010.
- [80] J. Keranen, E. Iiskola, C. Guimon, A. Auroux, and L. Niinisto. Controlled coating of high surface area silica with titania overlayers by atomic layer deposition. Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, 143:777–785, 2002.
- [81] J. L. Lu, K. M. Kosuda, R. P. Van Duyne, and P. C. Stair. Surface Acidity and Properties of TiO₂/SiO₂ Catalysts Prepared by Atomic Layer Deposition: UV-visible Diffuse Reflectance, DRIFTS, and Visible Raman Spectroscopy Studies. Journal of Physical Chemistry C, 113(28):12412–12418, 2009.
- [82] S. P. Sree, J. Dendooven, J. Jammaer, K. Masschaele, D. Deduytsche, J. D’Haen, C. E. A. Kirschhock, J. A. Martens, and C. Detavernier. Anisotropic Atomic Layer Deposition Profiles of TiO₂ in Hierarchical Silica Material with Multiple Porosity. Chemistry of Materials, 24(14):2775–2780, 2012.
- [83] F. J. Himpsel, F. R. Mcfeely, A. Talebibrabimi, J. A. Yarmoff, and G. Hollinger.
- [84] T. Zubkov, D. Stahl, T. L. Thompson, D. Panayotov, O. Diwald, and J. T. Yates. Ultraviolet light-induced hydrophilicity effect on TiO₂(110)(1×1). Dominant role of the photooxidation of adsorbed hydrocarbons causing wetting by water droplets. Journal of Physical Chemistry B, 109(32):15454–15462, 2005.

-
- [85] I. Grohmann, W. Pilz, G. Walther, H. Kosslick, and V. A. Tuan. XPS-Investigation of Titanium-Modified Mfi-Type Zeolites. Surface and Interface Analysis, 22(1-12):403–406, 1994.
- [86] Rosendo López and Ricardo Gómez. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 61(1):1–7, 2012.
- [87] G. Lassaletta, A. Fernandez, J. P. Espinos, and A. R. Gonzalezzelepe. Spectroscopic Characterization of Quantum-Sized TiO₂ Supported on Silica - Influence of Size and TiO₂-SiO₂ Interface Composition. Journal of Physical Chemistry, 99(5):1484–1490, 1995.
- [88] S.J. Gregg and K.S.W. Sing. Adsorption, Surface Area and Porosity, second ed., 1982.
- [89] P. K. Lo and M. S. Wong. Extended calix[4]arene-based receptors for molecular recognition and sensing. Sensors, 8(9):5313–5335, 2008.
- [90] Y. Tanaka, H. Saito, Y. Tsutsumi, H. Doi, H. Imai, and T. Hanawa. Active hydroxyl groups on surface oxide film of titanium, 316L stainless steel, and cobalt-chromium-molybdenum alloy and its effect on the immobilization of poly(ethylene glycol). Materials Transactions, 49(4):805–811, 2008.
- [91] V. L. Furer, E. I. Borisoglebskaya, and V. I. Kovalenko. Band intensity in the IR spectra and conformations of calix[4]arene and thiacalix[4]arene. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 61(1-2):355–359, 2005.
- [92] V. L. Furer, E. I. Borisoglebskaya, V. V. Zverev, and V. I. Kovalenko. The hydrogen bonding and conformations of p-tert-butylcalix[4]arene as studied by IR spectroscopy and by DFT calculations. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 62(1-3):483–493, 2005.
- [93] S. Ben Amor, G. Baud, M. Benmalek, H. Dunlop, R. Frier, and M. Jacquet. Titania coatings on polyethylene terephthalate: Adhesion and XPS studies. Journal of Adhesion, 65(1-4):307–329, 1998.
- [94] C. F. Cheng, H. H. Cheng, P. W. Cheng, and Y. J. Lee. Effect of reactive channel functional groups and nanoporosity of nanoscale mesoporous silica on properties of polyimide composite. Macromolecules, 39(22):7583–7590, 2006.
- [95] R. Methaapanon and S. F. Bent. Comparative Study of Titanium Dioxide Atomic Layer Deposition on Silicon Dioxide and Hydrogen-Terminated Silicon. Journal of Physical Chemistry C, 114(23):10498–10504, 2010.
- [96] Y. Yoon, D. Kim, and J.-B. Lee. Hierarchical micro/nano structures for super-hydrophobic surfaces and super-lyophobic surface against liquid metal. Micro and Nano Systems Letters, 2(1):3, 2014.
- [97] R. Mueller, H. K. Kammler, K. Wegner, and S. E. Pratsinis. OH surface density of SiO₂ and TiO₂ by thermogravimetric analysis. Langmuir, 19(1):160–165, 2003.

A Messgeräte und -bedingungen

DRIFT-Spektroskopie (DRIFTS, engl. *Diffuse reflectance infrared fourier transform*)

Verwendet wurde das Modell Vertex 70 von Bruker mit dem DRIFTS-Einsatz Praying Mantis und der High Temperature Reaction Cell (beides Harrick Scientific Inc.). Die Messzelle erlaubt die Temperierung der Probe bis 900 °C und den Einsatz von Reaktions- und Spülgas in einer abgeschlossenen Atmosphäre. Alle Messungen wurden bei einer Probentemperatur von 30 °C und einem N₂-Fluss (Reinheit 99,999 %) durch die Probe von 200 ml_n/min durchgeführt. Als Hintergrundspektrum wurde pulverförmiges KBr, welches zuvor mindestens 60 min bei 400 °C ausgeheizt wurde, verwendet. Die Ausheiztemperatur der Proben ist aufgrund unterschiedlicher Temperaturstabilität in den jeweiligen Kapiteln angegeben. Gemessen wurde immer mit einem LN₂-gekühlten MCT-Detektor (Quantendetektor aus HgCdTe-Legierung) im Bereich von 5000-850 cm⁻¹ bei einer Auflösung von 0,5 cm⁻¹ und einer Apertur von 2 mm.

UV-Vis-Spektroskopie

Die Pulverproben wurden alle mit einem AvaSpec ULS 2048 mit HTX Fibre Optic (Avantes BV) diffus in Reflexion gemessen. Durchgeführt wurde dies in einem selbst konstruierten Dunkelmessplatz zur Eliminierung des Umgebungslichtes unter einem Winkel von $\approx 10^\circ$ zur Normalen der Probe. Als Weißstandard wurde MgO verwendet. Die Messungen wurden mit 150 Mittelungen durchgeführt (jeweils 500 ms).

Ellipsometrie

Zu ellipsometrischen Messungen wurde ein nanofilm_ep4 (Accurion GmbH) verwendet. Dieses Nullellipsometer arbeitet bei einer festen Wellenlänge von 658 nm und erlaubt eine Variation des Einfalls-/Ausfallswinkels im Bereich von 10-85°, gemessen zur Oberflächennormalen. Zur Auswertung wurde die Software Nanofilm P4 (Version 1.2.0, Accurion GmbH) mit angeschlossener Materialdatenbank für den realen/imaginären Brechungsindex (siehe Tabelle 15) verwendet. Die jeweils für die Auswertung angewandten Schichtsysteme sind in den jeweiligen Kapiteln angegeben.

Tabelle 15: Auflistung der verwendeten realen (n_1) und imaginären (n_2) Brechungsindizes bei einer Wellenlänge von 658 nm in den ellipsometrischen Auswertungen.

	Luft	SiO ₂	Si<100>	TiO ₂
n_1	1	1,4565	3,829991	2,85
n_2	0	0	0,013726	0

Fotoelektronenspektroskopie (XPS)

Alle Messungen wurden an einem modifizierten LHS/SPECS EA2000 MCD System mit einer Mg K α -Röntgenquelle im Constant Analyzer Energy (CAE) Mode durchgeführt. Das Spektrometer ist in einem multi-*in situ*-Aufbau zur Untersuchung von Gasphasen/Festkörperreaktionen implementiert und wird über mehrere Druckstufen bei 10⁻¹¹-10⁻¹⁰ mbar betrieben. Für Messungen wurde die Röntgenquelle bei 12 kV / 14 mA betrieben. Übersichtsspektren wurden von 1100 bis -5 eV mit 10 Mittelungen bei einer Auflösung von 0,4 eV und Detailspektren mit 40 Mittelungen und einer Auflösung von 0.1 eV aufgenommen. Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Auswertungen mit der Software CasaXPS (Version 2.3.16 PR 1.6, Casa Software Ltd.) durchgeführt. Sofern nicht anders angegeben, wurde jeweils ein Shirley-Untergrundabzug und eine Voigt-Signalanpassung angewendet (30 % Gauss-Anteil). Die verwendeten relativen Sensitivitätsfaktoren (R.S.F) sind in Tabelle 16 angegeben.

Tabelle 16: Auflistung der verwendeten relativen Sensitivitätsfaktoren (R.S.F) in den XPS-Auswertungen.

	C 1s	Cl 2p	N 1s	O 1s	Si 2p	Ti 2p _{3/2}
R.S.F	0,25	0,73	0,42	0,66	0,27	1,2

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

TGA wurde mit einer Star-e 851 TGA/SDTA von Mettler Toledo durchgeführt. Die Wägezelle wurde mit $\approx 15 \text{ ml}_n/\text{min}$ Stickstoff (Reinheit 99,999 %) und die Messzelle mit $30 \text{ ml}_n/\text{min}$ synthetischer Luft (21 % O_2 , Rest N_2) gespült. Die Probe (jeweils 1,5-2 mg) wurde in offenen $70 \mu\text{l}$ Al_2O_3 -Tiegeln prozessiert. Das Messprogramm heizt von 30°C mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 150°C , nach 3 h wurde mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 550°C geheizt und anschließend ungeregelt auf 30°C abkühlen lassen. Die Haltezeit bei 150°C wurde zur Desorption von Wasser aus der Probe eingestellt.

Stickstoffadsorption/-desorption

Die Messungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Schneider (Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Chemie) an dem Gerät NOVA 3000e (Hersteller Quantachrome) bei 77 K durchgeführt. Vor der Messung wurden die Proben für 24 h im Vakuum bei 150 °C ausgeheizt. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Materialien wurde für die adsorbierte N₂-Spezies eine Querschnittsfläche von 13,5 Å angenommen [61]. Für jeden Messpunkt p/p₀ wurde das thermodynamische Gleichgewicht 120 s (Adsorption) bzw. 60 s (Desorption) gehalten, bevor der nächste Messpunkt vermessen wurde. Aus den erhaltenen Isothermen wurden die spezifische Oberfläche nach dem BET-Modell (Brunauer-Emmet-Teller) und die Porenvolumen- und Porendurchmesser-Verteilung aus den Desorptionsdaten mit dem BJH-Modell (Barrett-Joyner-Halenda) bestimmt.

Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopieaufnahmen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Trautmann (Materialforschung, GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH) angefertigt. Hierzu wurden die beschichteten Membranen in Dichlormethan (CH_2Cl_2 , Reinheit > 99,5 % von Carl Roth GmbH) aufgelöst und die zurückbleibenden Strukturen auf ein Cu-TEM-Gitter transferiert. Die Bilder wurden mit dem hochauflösenden Elektronenmikroskop JSM-7401F (Hersteller JEOL) mit integriertem Transmissions-Elektronen-Detektor (STEM-in-SEM) aufgenommen.

Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)

Die Messungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Stühn (Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Physik) durchgeführt. Die eingesetzte Apparatur arbeitet mit kollimierter Cu $K\alpha$ -Strahlung (Wellenlänge 1,54 Å), welche durch drei Lochblenden senkrecht auf die Probe fällt. Die Probe kann über eine Goniometer-artige Halterung um zwei Achsen senkrecht zum einfallenden Strahl rotiert werden (Auflösung besser als 0,01 °). Das gestreute Muster wird von einem 2-dimensionalen Detektor (Hersteller Molecular Metrology) in einem Abstand von 1,5 m aufgenommen.

Kontaktwinkelmessung

Die Kontaktwinkelmessungen wurden an einem OCA35 (Hersteller Dataphysics Instruments GmbH) in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Biesalski (Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Chemie) bei konstanten Umgebungsbedingungen (21 °C Zimmertemperatur bei 50 % Luftfeuchte) durchgeführt. Der linke und rechte Kontaktwinkel (3-Phasen-Punkt) eines 2 μ l Tropfes destillierten Wassers wurde jeweils über mehrere Tropfen gemittelt. Aufgenommen wurde das Messbild ohne Zeitverzug nach der Deponierung des Tropfens.

XRD

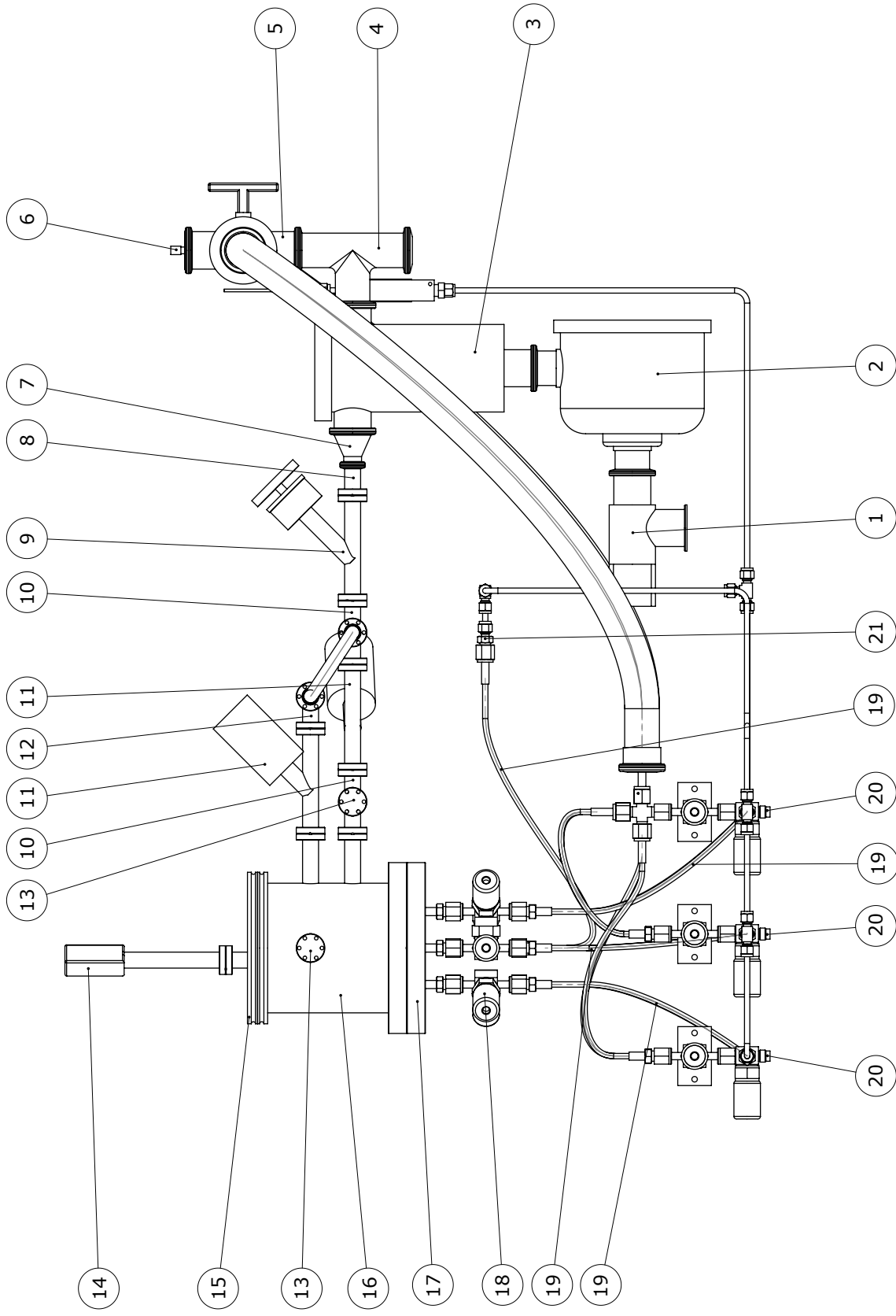
Die Messungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Donner (Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Materialwissenschaften) durchgeführt. Eingesetzt wurde hierfür das Guinier System 600 (Hersteller HUBER) mit Cu K α -Strahlung (Wellenlänge 1,5406 Å). Die Pulverproben wurden vor der Messung auf einem gespannten transparenten Mylar[®] Polyester-Film (LGC Standards GmbH, Filmdicke 6 μ m) mit einer 10 %-igen Mischung aus Kollodium (Merck KGaA, 4 %) in Essigsäurepentylester (Sigma Aldrich, 92 %) fixiert.

B Technische Zeichnungen

- Stückliste zu den techn. Zeichnungen der ALD-Anlage (S. 75)
- Techn. Zeichnung ALD-Anlage (Seitenansicht) (S. 76)
- Techn. Zeichnung ALD-Anlage (Draufsicht) (S. 77)
- Techn. Zeichnung Reaktionskammer (Mantel) (S. 78)
- Techn. Zeichnung Reaktionskammer (oberer Flansch) (S. 79)
- Techn. Zeichnung Reaktionskammer (unterer Flansch) (S. 80)
- Techn. Zeichnung Präkursorkanister v1 (S. 81)
- Techn. Zeichnung Präkursorkanister v2 (S. 82)
- Techn. Zeichnung Pulverprobenhalter (S. 83, 84)

Tabelle 17: Stückliste der technischen Zeichnungen ALD-Anlage (Seitenansicht) und ALD-Anlage (Draufsicht).

Pos.	Bezeichnung	Anzahl	Hersteller
1	XMA-40G	1	Vacom
2	SAS-40	1	Pfeiffer Vakuum
3	LN ₂ -Kühlfalle 705105	1	Vacom
4	TE40K-316	1	Vacom
5	X40K-316	1	Vacom
6	13VVM-40KF-VV-S	1	Vacom
7	KF40R16/CO-316	2	Vacom
8	KA016016-316	1	Vacom
9	MIM16C	1	Vacom
10	TE16RS-316LNS	2	Vacom
11	PIM16C	2	Vacom
12	EL16R-316LNS	1	Vacom
13	F16-316	2	Vacom
14	LH-230037	2	Vacom
15	Reaktionskammer (Oberer Flansch)	1	Vacom
16	Reaktionskammer (Mantel)	1	Vacom
17	Reaktionskammer (Unterer Flansch)	1	Vacom
18	Pneumatik-Ventil	19	AS-Rein
19	321-4-X-12DFR	6	Swagelok
20	SS-4-VCR-CS	8	Swagelok
21	SS-4-VCR-6-400	7	Swagelok
22	F-201CV-500-RAD-22-V	1	Bronkhorst
23	FX40K100-304	2	Vacom
24	VCR-KF40	2	Vacom
25	SS-4-VCR-6-400	7	Swagelok
26	SS-400-3	6	Swagelok
27	Edelstahlrohr 1/4"		Swagelok
28	CF16-TC3-CE-K	1	Vacom
29	FX16CF25R-304	1	Vacom
30	321-4-X-6DFR	2	Swagelok

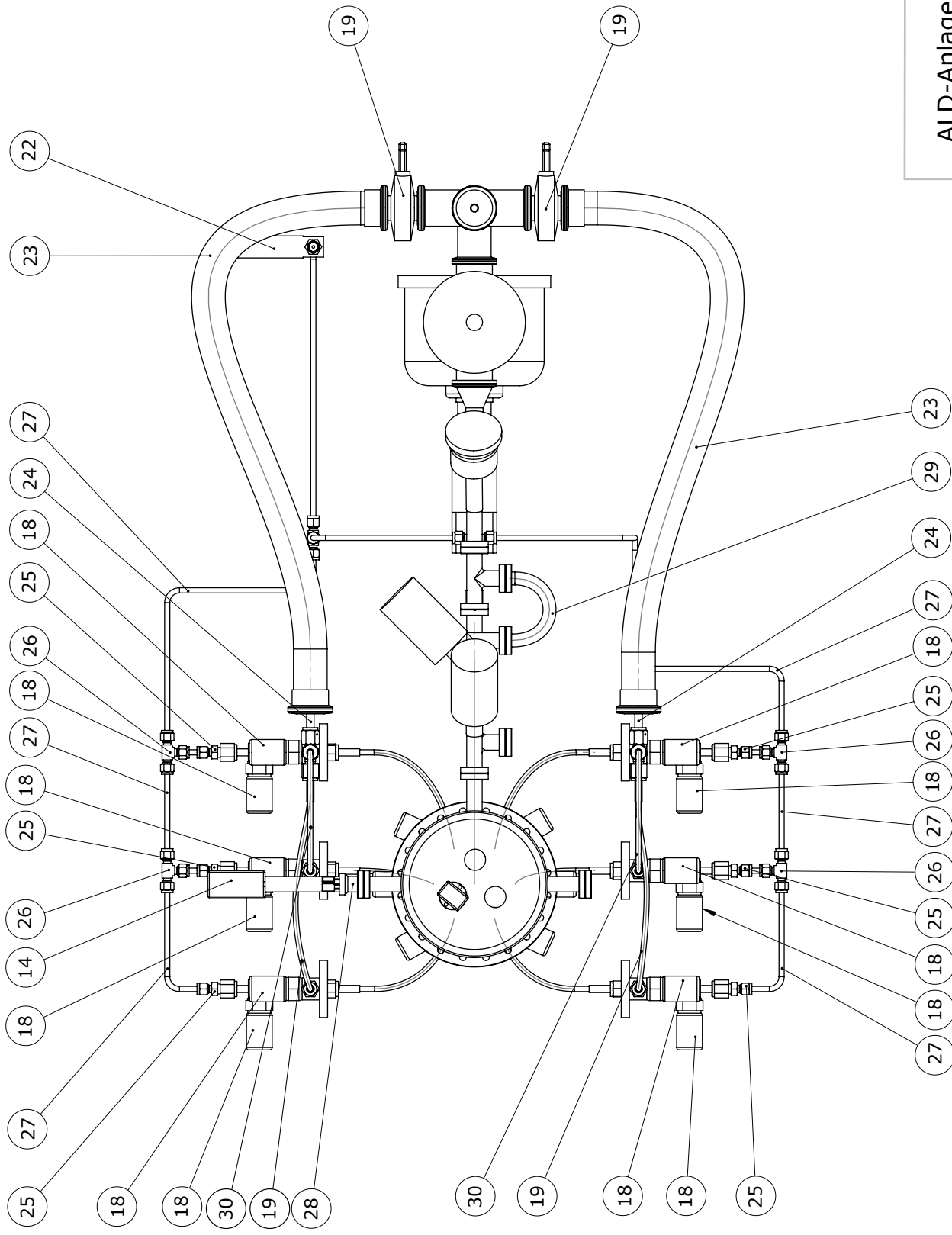


ALD-Anlage (Seitenansicht)

Maßstab: 1:5

A3

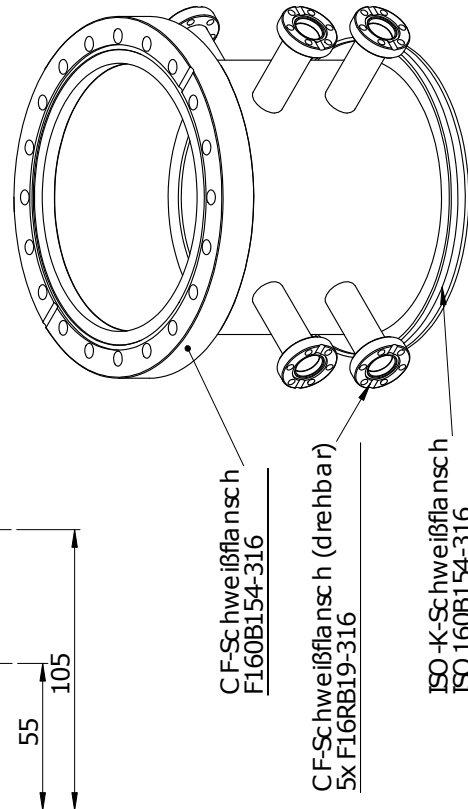
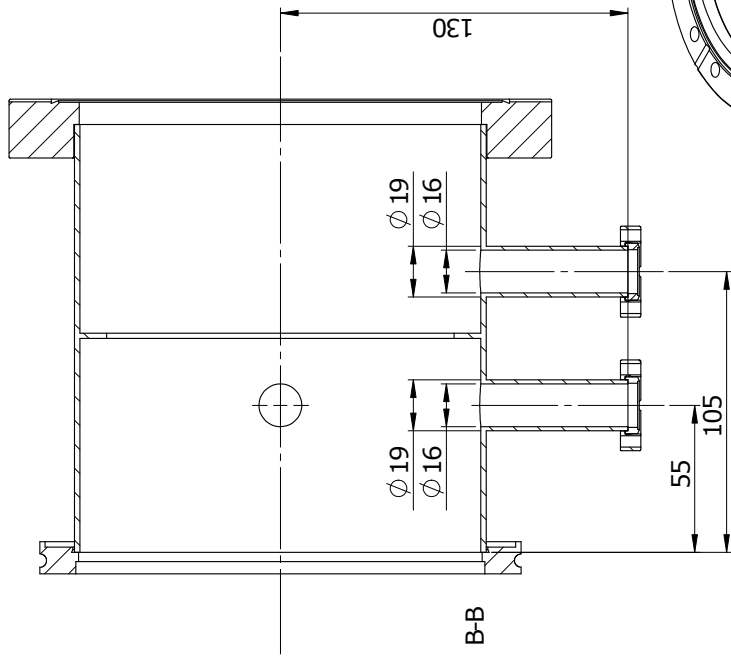
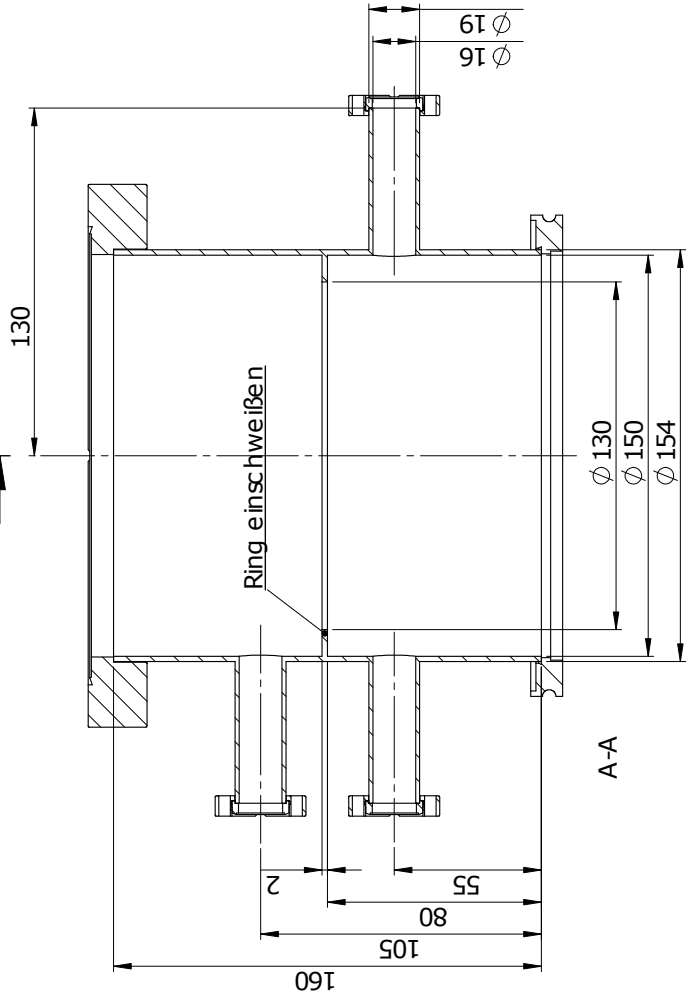
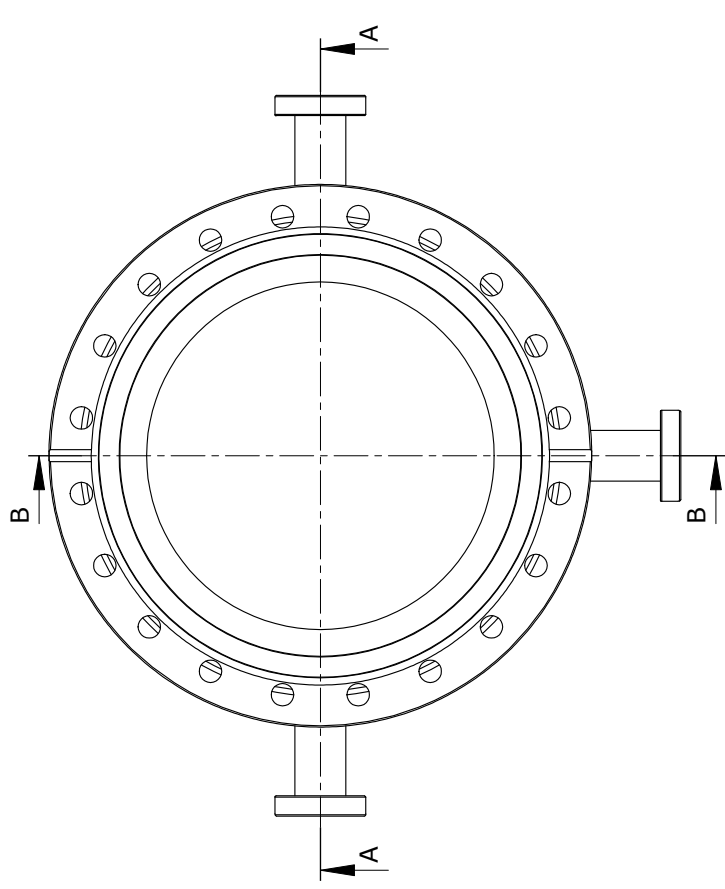
Tech. Universität Darmstadt
Eduard-Zintl-Institut, N. Sobel
Alarich-Weiss-Str. 8
64287 Darmstadt



ALD-Anlage (Draufsicht)

Maßstab: 1:5 A3

Tech. Universität Darmstadt
Eduard-Zintl-Institut, N. Sobel
Alarich-Weiss-Str. 8
64287 Darmstadt



CF-Schweißflansch
F160B154-316

CF-Schweißflansch (drehbar)
5x F16RB19-316

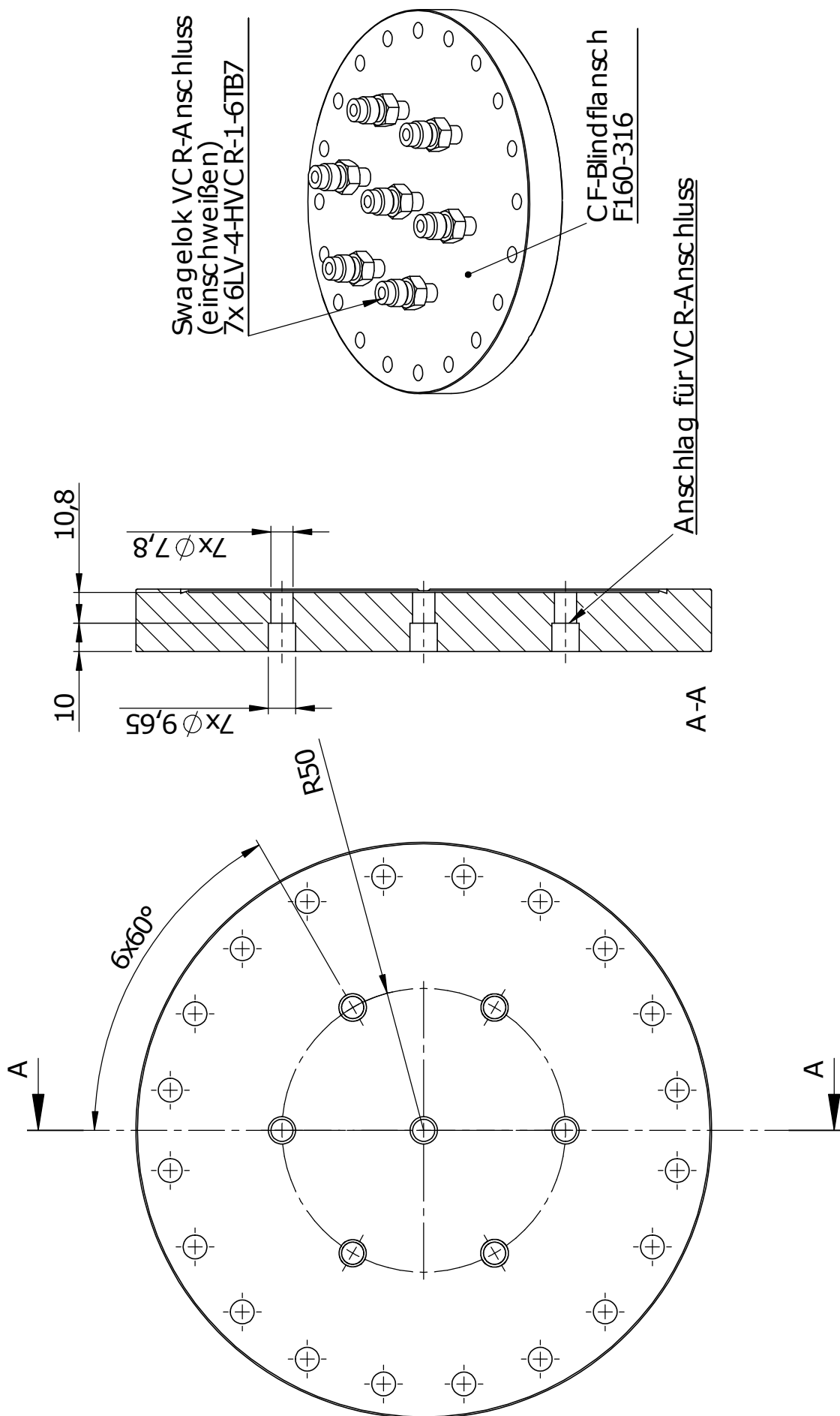
ISO-K-Schweißflansch
ISO 160B154-316

Reaktionskammer (Mantel) WNr. 1.4401 (SS 316)

Bauteil von Vacom gefertigt.
Artikelbezeichnungen aus dem
Produktkatalog von Vacom
übernommen.

Maßstab: 1:2 A3

Tech. Universität Darmstadt
Eduard-Zintl-Institut, N. Sobel
Alarich-Weiss-Str. 8
64287 Darmstadt

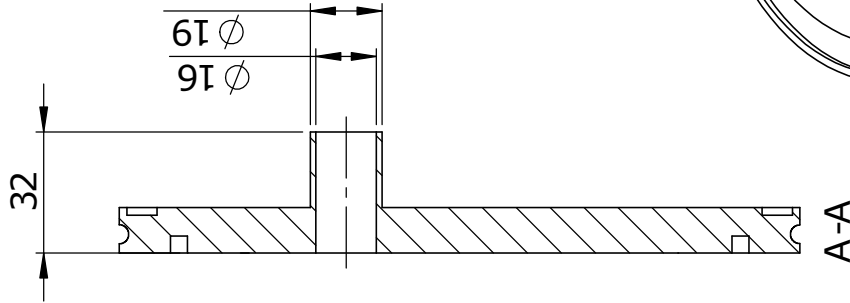
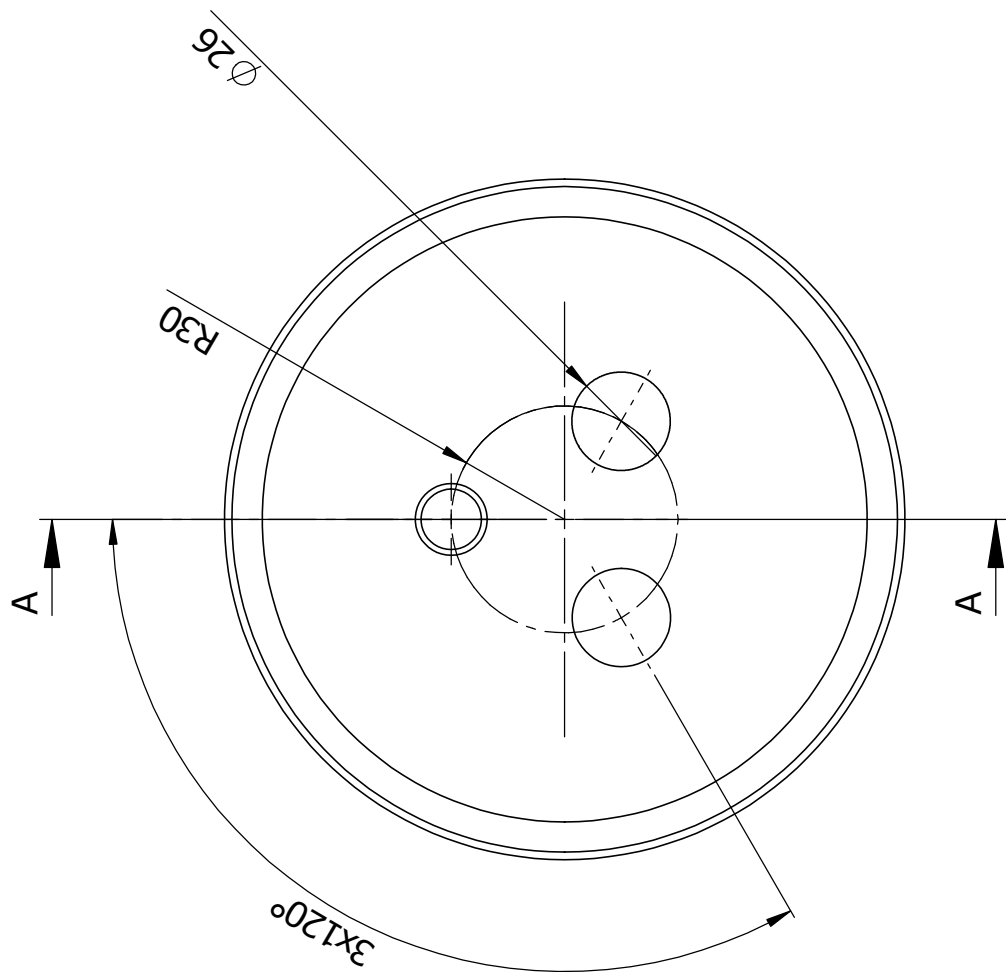


Reaktionskammer (Unterer Flansch)
WNR. 1.4401 (SS 316)

Maßstab: 1:2 A4

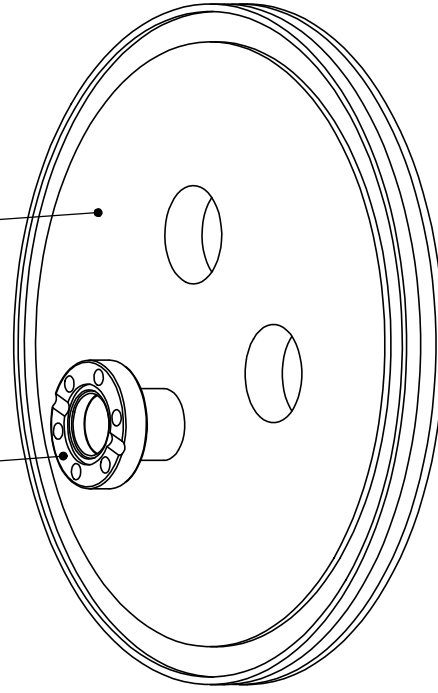
Tech. Universität Darmstadt
Eduard-Zintl-Institut, N. Sobel
Alarich-Weiss-Str. 8
64287 Darmstadt

Bauteil von Vacom gefertigt.
Artikelbezeichnungen aus dem
Produktkatalogen von Vacom
und Swagelok übernommen.



CF-Schweißflansch (drehbar)
F16RB19-316

ISO-K-Blindflansch
ISO 160BK



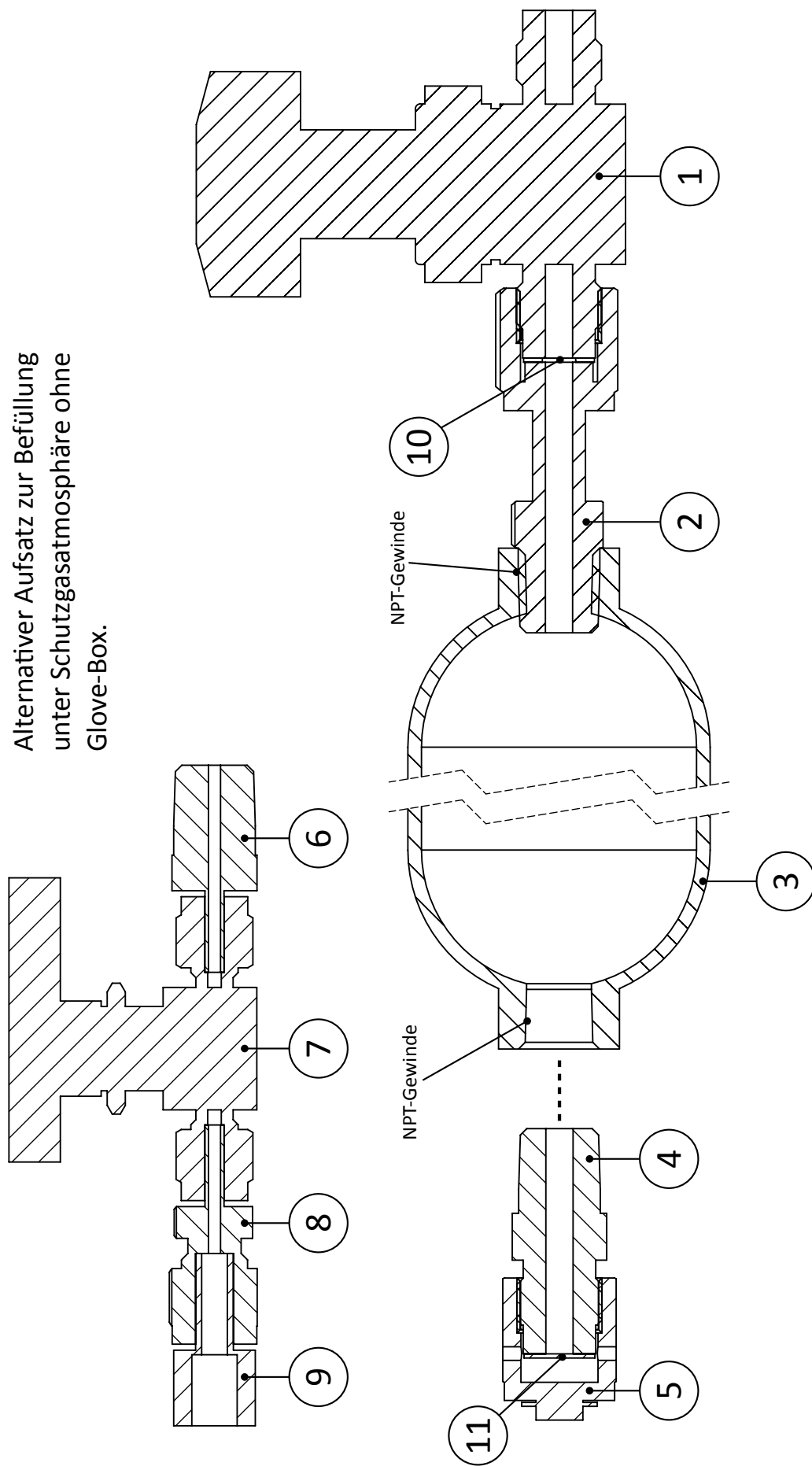
Reaktionskammer (Oberer Flansch)
WNr. 1.4401 (SS 316)

Maßstab: 1:2 A4

Tech. Universität Darmstadt
Eduard-Zintl-Institut, N. Sobel
Alarich-Weiss-Str. 8
64287 Darmstadt

Bauteil von Vacom gefertigt.
Artikelbezeichnungen aus dem
Produktkatalogen von Vacom
und Swagelok übernommen.

Alternativer Aufsatz zur Befüllung
unter Schutzgasatmosphäre ohne
Glove-Box.



Stückliste:

- | | | | |
|-----|---------------|------|--------------|
| (1) | 6LVV-DPVR4-P | (7) | SS-41GS2 |
| (2) | SS-4-WVCR-1-4 | (8) | SS-400-R-2 |
| (3) | 304L-HDF4-150 | (9) | SS-4-TA-1-4W |
| (4) | SS-4-VCR-1-4 | (10) | SS-4-VCR-2 |
| (5) | SS-4-VCR-CP | (11) | SS-4-VCR-2BL |
| (6) | SS-4-TA-1-4 | | |

Artikelbezeichnungen aus dem
Produktkatalog von Swagelok
übernommen.

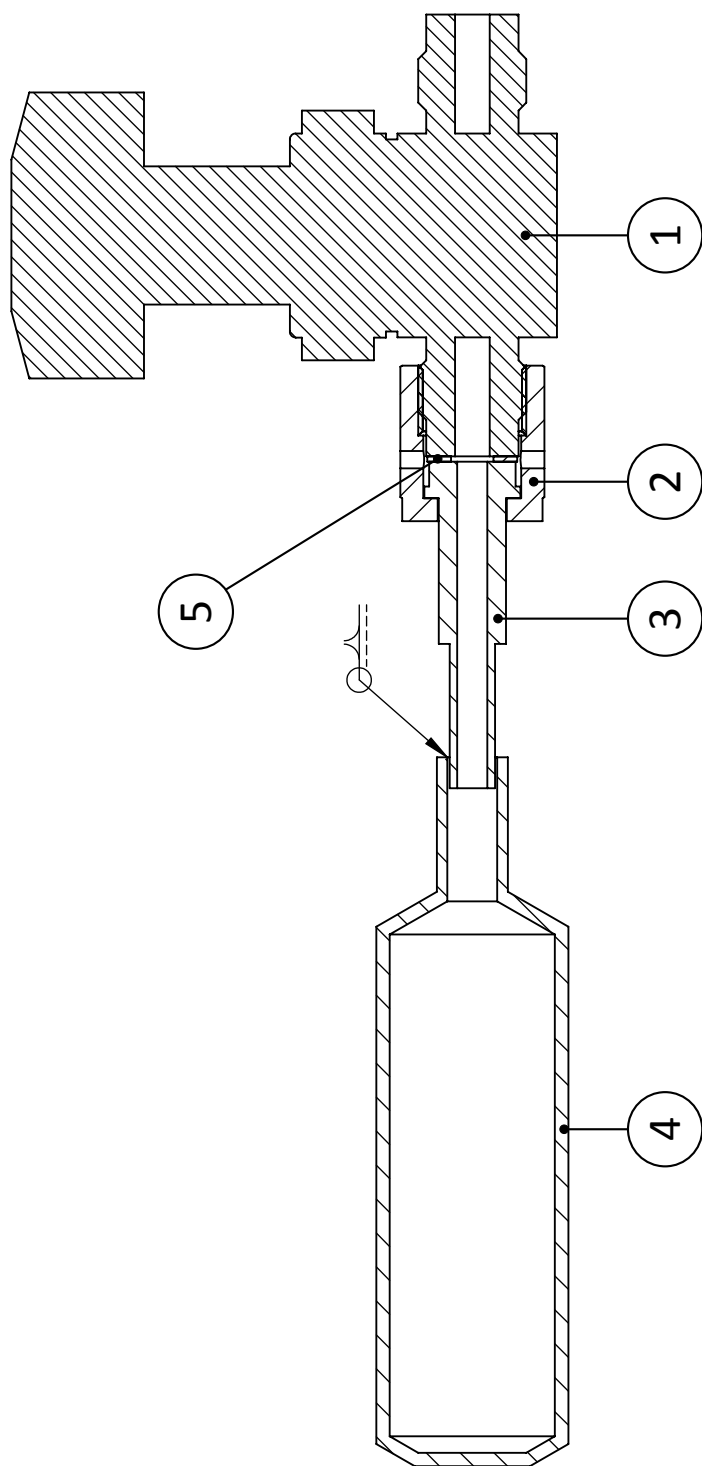
NPT-Gewinde müssen mit
PTFE-Band gedichtet werden.

Präkursor-Kanister v1

Maßstab: 1:1

A4

Tech. Universität Darmstadt
Eduard-Zintl-Institut, N. Sobel
Alarich-Weiss-Str. 8
64287 Darmstadt



Stückliste:

- (1) 6LVV-DPVR4-P
- (2) SS-4-VCR-1
- (3) 6LV-4-VCR-3-6MTB7
- (4) SS-4CS-TW-25
- (5) SS-4-VCR-2

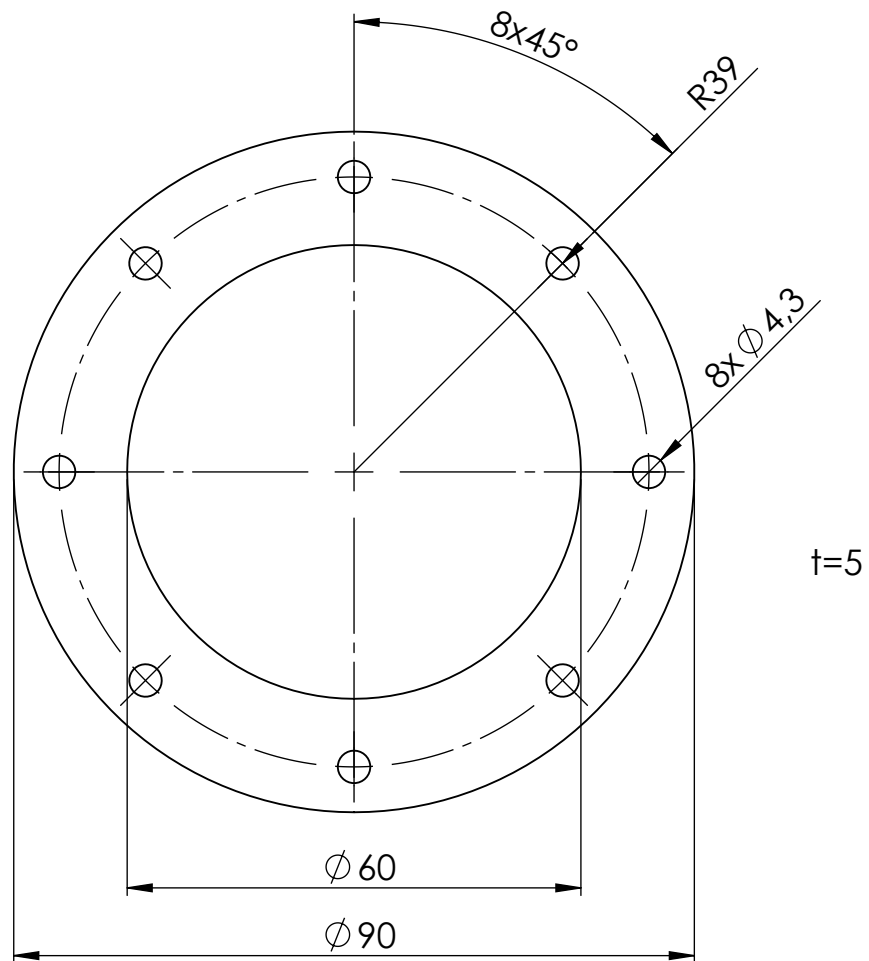
Präkursor-Kanister v2

Maßstab: 1:1

A4

Tech. Universität Darmstadt
Eduard-Zintl-Institut, N. Sobel
Alarich-Weiss-Str. 8
64287 Darmstadt

Artikelbezeichnungen aus dem
Produktkatalog von Swagelok
übernommen.

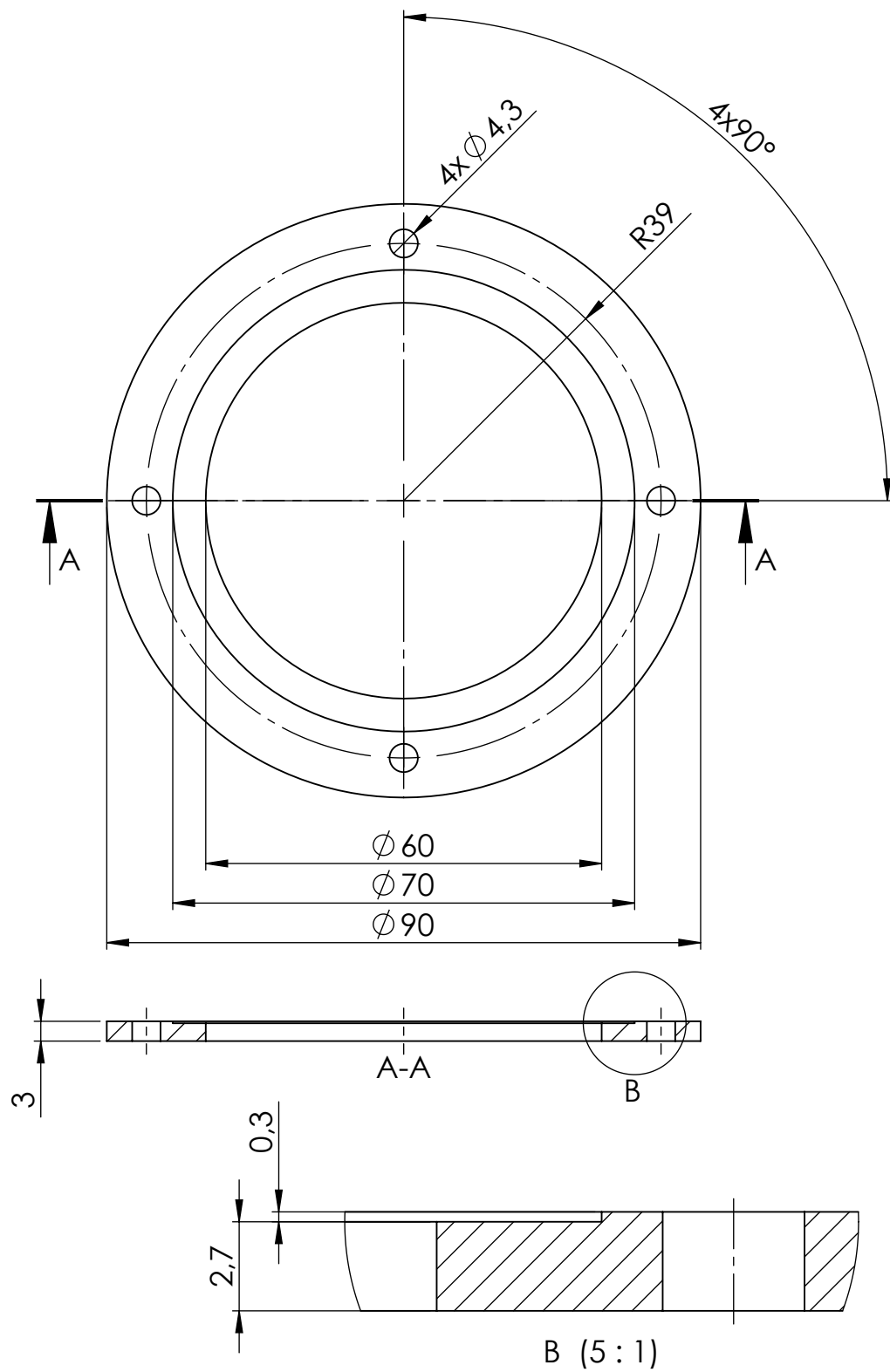


Pulverprobenhalter (Mantel)
WNr. 1.4401 (SS 316)

Maßstab: 1:1

A4

Tech. Universität Darmstadt
 Eduard-Zintl-Institut, N. Sobel
 Alarich-Weiss-Str. 8
 64287 Darmstadt



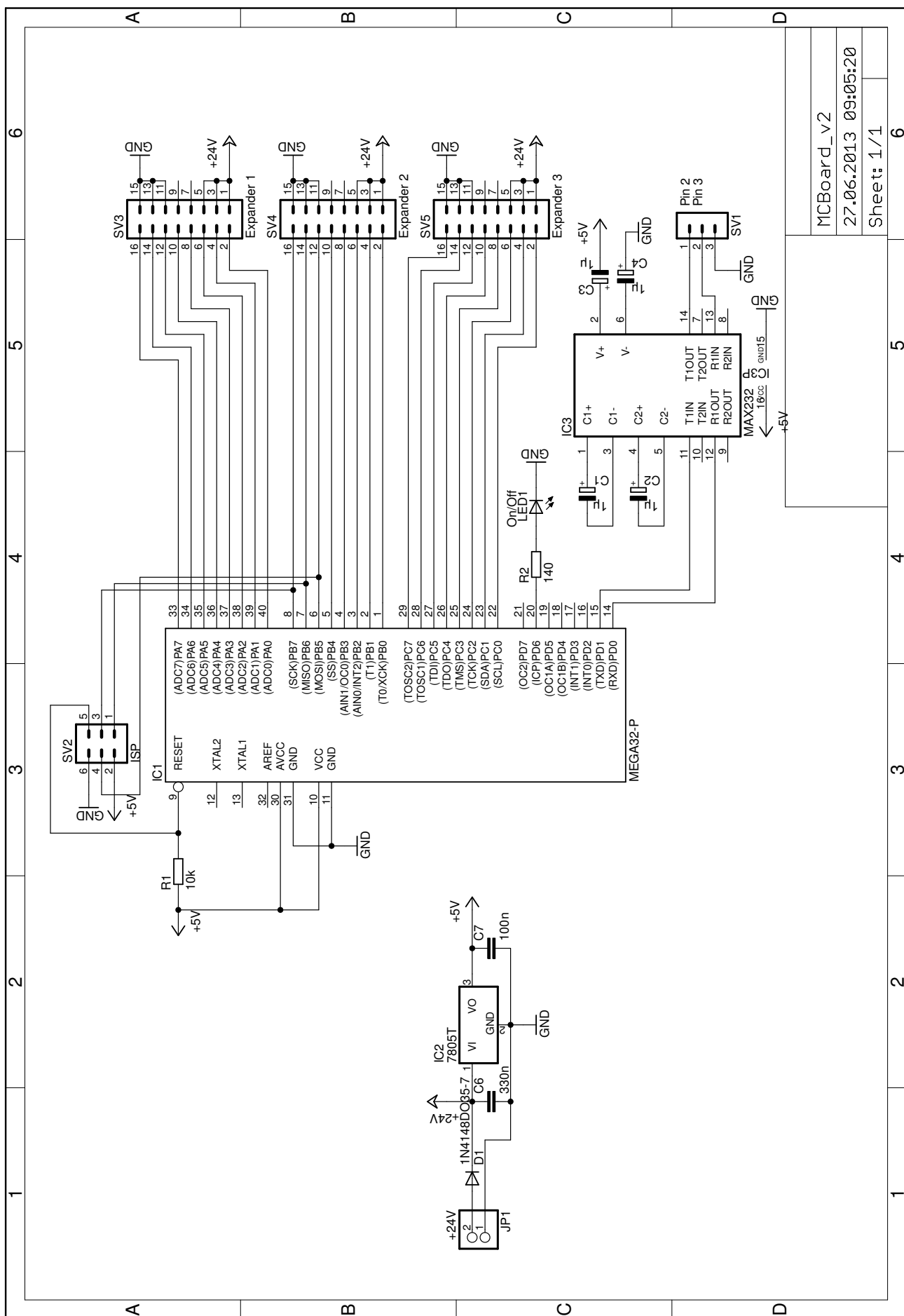
Pulverprobenhalter (Haltering)
 WNr. 1.4401 (SS 316)
 Maßstab: 1:1
 Tech. Universität Darmstadt
 Eduard-Zintl-Institut, N. Sobel
 Alarich-Weiss-Str. 8
 64287 Darmstadt

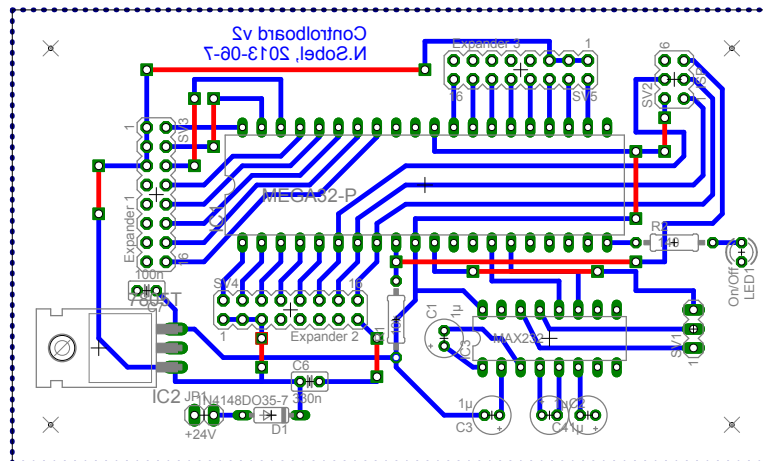
A4

C Relais-Elektronik

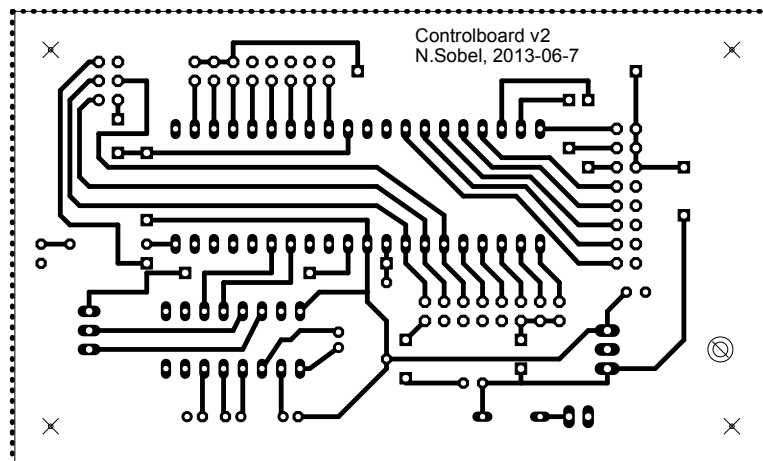
Die eigenentwickelte Elektronik unterstützt die Ansteuerung von bis zu 24 Relais, geteilt in drei Blöcke. Jeder Block ist auf einer eigenständigen Relaiskarte logisch integriert und an die Platine MC-Board über ein Flachbandkabel angeschlossen. Die Verbindung zu einem Steuer-Computer wird über die RS232-Schnittstelle von der Platine MC-Board übernommen. Alle Platinen sind einseitig und wurden von der Elektronikwerkstatt des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Darmstadt geätzt.

Das MC-Board (Version 2) wird mit dem Schaltplan, dem Aufbauplan und der Belichtungsmaske auf den Seiten 86 und 87 beschrieben. Die Platine für das Relais-Board (Version 2) ist äquivalent auf den Seiten 88 und 89 dargestellt. Ab Seite 90 ist das kommentierte Steuerprogramm (Programmiersprache C) für den verwendeten Mikrocontroller abgedruckt.



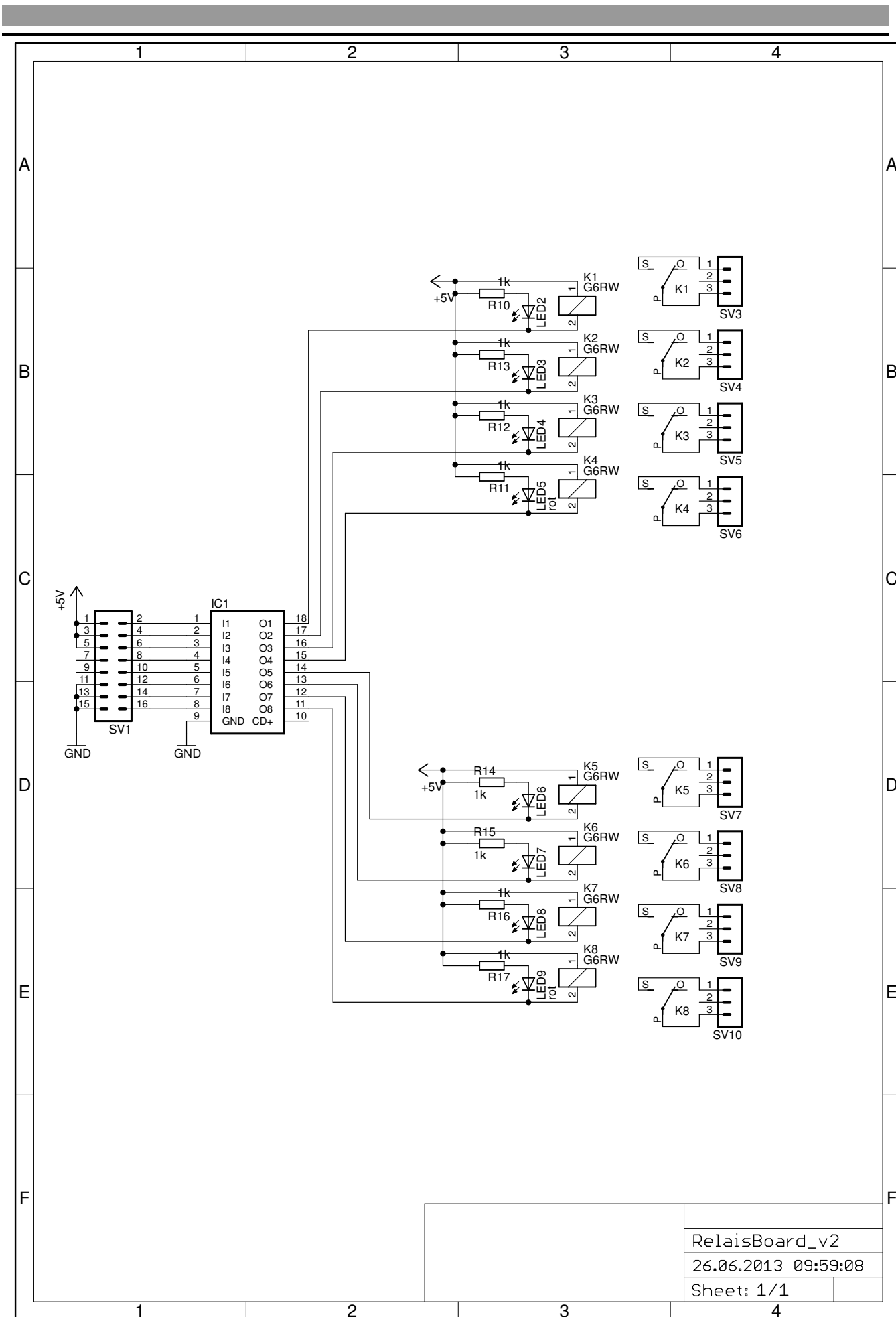


(a) Aufbauplan des MC-Board v2

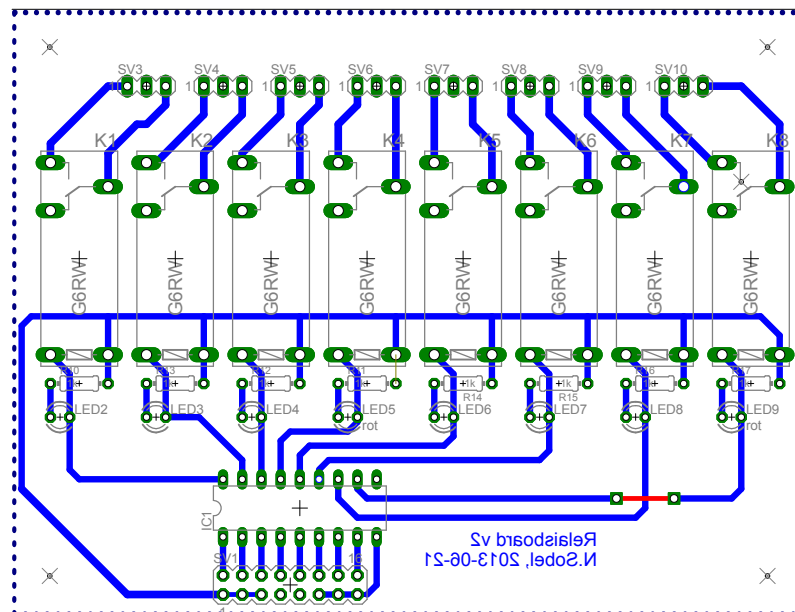


(b) Belichtungsmaske des MC-Board v2

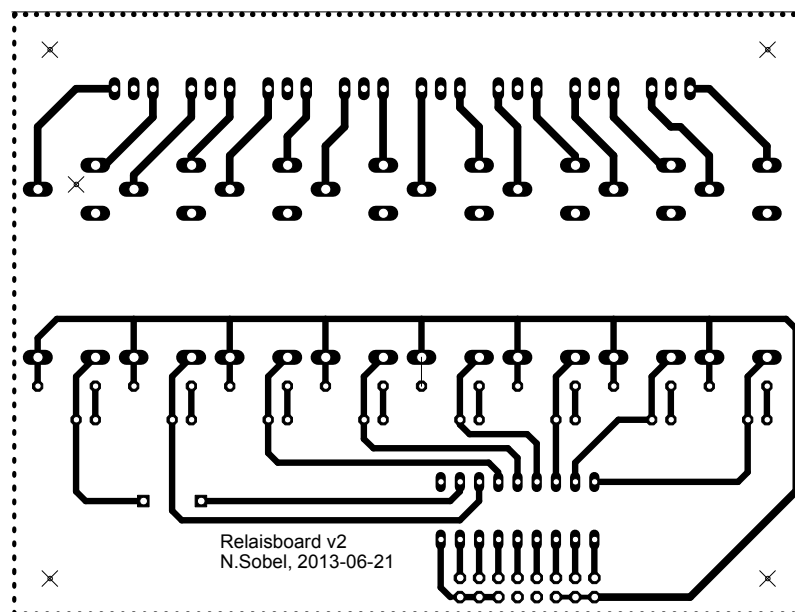
Abbildung 46: (a) Aufbauplan des einseitig geätzten MC-Boards v2. Blaue Leitungen sind auf der Unterseite, rote Leitungen auf der Oberseite (Drahtbrücken) und grüne Pads Lötunkte der Bauteile (müssen aufgebohrt werden). (b) Belichtungsmaske (Unterseite) für die Platine des MC-Boards v2. Beide Darstellungen sind im Maßstab 1:1 abgebildet.



RelaisBoard_v2
26.06.2013 09:59:08
Sheet: 1/1



(a) Aufbauplan des Relais-Board v2



(b) Belichtungsmaske des Relais-Board v2

Abbildung 47: (a) Aufbauplan des einseitig geätzten Relais-Boards v2. Blaue Leitungen sind auf der Unterseite, rote Leitungen auf der Oberseite (Drahtbrücken) und grüne Pads Lötunkte der Bauteile (müssen aufgebohrt werden). (b) Belichtungsmaske (Unterseite) für die Platine des Relais-Boards v2. Beide Darstellungen sind im Maßstab 1:1 abgebildet.

Listing 1: Steuerprogramm des Mikrocontrollers der Relais-Schaltung.

```
1  /*
2   * Relaisboard_v1.c
3   *
4   * Created: 15.06.2013 07:57:15
5   * Author: Nicolas Sobel
6   */
7
8  #include <avr/io.h>
9  #include <avr/interrupt.h>
10
11  #define F_CPU 1000000
12  #define USART_BAUDRATE 2400
13  #define BAUD_PRESCALE (((F_CPU / (USART_BAUDRATE * 16UL))) - 1)
14
15  //////////////////////////////////////
16  // GLOBALE VARIABLES //////////////////////////////////////
17
18  char softwareVersion = 1;
19  char timerBitmask_A = 0x00; // Bitmask for Port A if the timer is used
20  char timerBitmask_B = 0x00; // Bitmask for Port B if the timer is used
21  char timerBitmask_C = 0x00; // Bitmask for Port C if the timer is used
22
23  //////////////////////////////////////
24  // FUNCTIONS //////////////////////////////////////
25
26  FlipPort(char port, char bitmask, char timer)
27  {
28  // Flip port
29  switch(port)
30  {
31  case 1:
32  PORTA ^= bitmask; // Flip Port A
33  if(timer>0) { timerBitmask_A = bitmask; } // Save bitmask if timer is needed
34  break;
35  case 2:
36  PORTB ^= bitmask; // Flip Port B
37  if(timer>0) { timerBitmask_B = bitmask; } // Save bitmask if timer is needed
38  break;
39  case 3:
40  PORTC ^= bitmask; // Flip Port C
41  if(timer>0) { timerBitmask_C = bitmask; } // Save bitmask if timer is needed
42  break;
43  }
44
45  // Start Timer1 if timer > 0
46  if(timer>0) { StartTimer(timer); }
47  }
48
```

```
49 EnablePort(char port, char bitmask, char timer)
50 {
51     // Enable port
52     switch(port)
53     {
54         case 1:
55             PORTA |= bitmask;                // Enable Port A
56             if(timer>0) { timerBitmask_A = bitmask; } // Save bitmask if timer is needed
57             break;
58         case 2:
59             PORTB |= bitmask;                // Enable Port B
60             if(timer>0) { timerBitmask_B = bitmask; } // Save bitmask if timer is needed
61             break;
62         case 3:
63             PORTC |= bitmask;                // Enable Port C
64             if(timer>0) { timerBitmask_C = bitmask; } // Save bitmask if timer is needed
65             break;
66     }
67
68     // Start Timer1 if timer > 0
69     if(timer>0) { StartTimer(timer); }
70 }
71
72 DisablePort(char port, char bitmask, char timer)
73 {
74     // Disable port
75     switch(port)
76     {
77         case 1:
78             PORTA &= ~bitmask;                // Disable Port A
79             if(timer>0) { timerBitmask_A = bitmask; } // Save bitmask if timer is needed
80             break;
81         case 2:
82             PORTB &= ~bitmask;                // Disable Port B
83             if(timer>0) { timerBitmask_B = bitmask; } // Save bitmask if timer is needed
84             break;
85         case 3:
86             PORTC &= ~bitmask;                // Disable Port C
87             if(timer>0) { timerBitmask_C = bitmask; } // Save bitmask if timer is needed
88             break;
89     }
90
91     // Start Timer1 if timer > 0
92     if(timer>0) { StartTimer(timer); }
93 }
94
95 GetPort(char port)
96 {
97     // Get Status of PORTx
```

```

98     switch(port)
99     {
100         case 1:
101             return PORTA;    // PORT A
102         case 2:
103             return PORTB;    // PORT B
104         case 3:
105             return PORTC;    // PORT C
106     }
107 }
108
109 GetPin(char port, char pin)
110 {
111     // Get Status of PINx    (TCCR1B & CS10)
112     if(GetPort(port) & (0x01 << pin))
113     {
114         return 1; // Pin is high (Relais on)
115     }
116
117     return 0;    // Pin is low (Relais off)
118 }
119
120 ReceiveUART()
121 {
122     // Source:
123     // http://www.avrfreaks.net/index.php?name=PNphpBB2&file=viewtopic&t=48188
124     while ((UCSRA & (1 << RXC)) == 0) {};    // Do nothing until data have been received
125                                           // and is ready to be read from UDR
126     char ReceivedByte = UDR;                // Fetch the received byte value into the
127                                           // variable "ByteReceived"
128     return ReceivedByte;
129 }
130
131 SendUART(char value)
132 {
133     // Source:
134     // http://www.avrfreaks.net/index.php?name=PNphpBB2&file=viewtopic&t=48188
135     while ((UCSRA & (1 << UDRE)) == 0) {};    // Do nothing until UDR is ready for more data
136                                           // to be written to it
137     UDR = value;                            // Echo back the received byte back to the computer
138 }
139
140 // Timer-ISR-Funktion
141 ISR(TIMER1_COMPA_vect)
142 {
143     // Stop timer
144     StopTimer();
145
146     // Flip the ports

```

```

147  PORTA ^= timerBitmask_A;
148  PORTB ^= timerBitmask_B;
149  PORTC ^= timerBitmask_C;
150
151  // Clear the bitmask for the timer
152      timerBitmask_A = 0x00;
153      timerBitmask_B = 0x00;
154      timerBitmask_C = 0x00;
155  }
156
157  StartTimer(int timer)
158  {
159      int value = timer * 156.24;
160      OCR1A = value;           // Set CTC compare value to 1Hz at 1MHz AVR clock,
161                               // with a prescaler of 64
162      TCCR1B |= ((1 << CS10) | (1 << CS11));    // Start timer at Fcpu/64
163  }
164
165
166  StopTimer()
167  {
168      TCCR1B &= ~((1 << CS10) | (1 << CS11));    // Stop timer
169  }
170
171
172  ////////////////////////////////////
173  // MAIN //////////////////////////////////////
174
175  int main(void)
176  {
177      ////////////////////////////////////
178      // KONFIGURATIONEN //////////////////////////////////////
179
180      // Ports der Relaisexpander als Ausgang konfigurieren und auf low setzen
181      DDRA = 0xFF; // Ausgang, Relaisexpander 1
182      DDRB = 0xFF; // Ausgang, Relaisexpander 2
183      DDRC = 0xFF; // Ausgang, Relaisexpander 3
184      PORTA = 0x00; // low setzen, Relaisexpander 1
185      PORTB = 0x00; // low setzen, Relaisexpander 2
186      PORTC = 0x00; // low setzen, Relaisexpander 3
187
188      // config Timer
189      // ( http://www.avrfreaks.net/index.php?name=PNphpBB2&file=viewtopic&t=50106 )
190      TCCR1B |= (1 << WGM12);           // Configure timer 1 for CTC mode
191      TIMSK |= (1 << OCIE1A);           // Enable CTC interrupt
192
193      // config UART
194      // ( http://www.avrfreaks.net/index.php?name=PNphpBB2&file=viewtopic&t=48188 )
195      UCSRB |= (1 << RXEN) | (1 << TXEN);    // Turn on the transmission and reception circuitry

```

```

196 UCSRC |= (1 << URSEL) | (1 << UCSZ0) | (1 << UCSZ1);    // Use 8-bit character sizes
197
198 UBRRH = (BAUD_PRESCALE >> 8);          // Load upper 8-bits of the baud rate value into
199                                     // the high byte of the UBRR register
200 UBRRL = BAUD_PRESCALE;                  // Load lower 8-bits of the baud rate value into
201                                     // the low byte of the UBRR register
202
203 // Globale Interrupts aktivieren
204 sei();
205
206 // Aktiviere Betriebs-Led (grün)
207 DDRD |= (1 << DDD6);          // Ausgang
208 PORTD |= (1 << PD6);          // high setzen ... Led aktivieren
209
210 while(1)
211 {
212 // Warte auf ein neues Kommando und speicher es zwischen
213 char cmd[4]; // Bytes of sent command
214 char i = 0;
215 while(i < 4)
216 {
217     char ReceivedByte = ReceiveUART();
218     if (ReceivedByte == 255)
219     {
220         // New Command, reset counter i
221         i = 0;
222     }
223     else
224     {
225         // New byte for command
226         cmd[i] = ReceivedByte;
227         i++;
228     }
229 }
230
231 // Received command is complete (4 bytes). Process it now!
232 char returnValue = cmd[0]; // Preset "everything okay"
233 switch(cmd[0])
234 {
235     case 1: // Switch all Ports off
236         PORTA = 0x00; // low setzen, Relaisexpander 1
237         PORTB = 0x00; // low setzen, Relaisexpander 2
238         PORTC = 0x00; // low setzen, Relaisexpander 3
239         break;
240
241     case 10: // Flip one Port
242         if (TCCR1B & CS10)
243         {
244             returnValue = 255; // 255 = error occurred

```



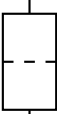





```

245     }
246     else
247     {
248         FlipPort(cmd[1], cmd[2], cmd[3]);
249     }
250     break;
251
252 case 11: // Flip one Pin
253     if(TCCR1B & CS10)
254     {
255         returnValue = 255;           // 255 = error occurred
256     }
257     else
258     {
259         FlipPort(cmd[1], (0x01 << cmd[2]), cmd[3]);
260     }
261     break;
262
263 case 12: // Enable one Port
264     if(TCCR1B & CS10)
265     {
266         returnValue = 255;           // 255 = error occurred
267     }
268     else
269     {
270         EnablePort(cmd[1], cmd[2], cmd[3]);
271     }
272     break;
273
274 case 13: // Enable one Pin
275     if(TCCR1B & CS10)
276     {
277         returnValue = 255;           // 255 = error occurred
278     }
279     else
280     {
281         EnablePort(cmd[1], (0x01 << cmd[2]), cmd[3]);
282     }
283     break;
284
285 case 14: // Disable one Port
286     if(TCCR1B & CS10)
287     {
288         returnValue = 255;           // 255 = error occurred
289     }
290     else
291     {
292         DisablePort(cmd[1], cmd[2], cmd[3]);
293     }

```

```
294         break;
295
296     case 15: // Disable one Pin
297         if(TCCR1B & CS10)
298         {
299             returnValue = 255;          // 255 = error occurred
300         }
301         else
302         {
303             DisablePort(cmd[1], (0x01 << cmd[2]), cmd[3]);
304         }
305         break;
306
307     case 100: // Send information about one Port
308         returnValue = GetPort(cmd[1]);
309         break;
310
311     case 101: // Send information about one Pin
312         returnValue = GetPin(cmd[1], cmd[2]);
313         break;
314
315     case 200: // Send the controller software version
316         returnValue = softwareVersion;
317         break;
318     }
319
320     // Send response back to the PC
321     SendUART(returnValue);
322
323     }
324
325     return 0;    // Never reaching end of the program
326 }
```

Tabelle 18: Übersicht über die verwendeten Symbole in Kapitel 2.2.

	Drehschieberpumpe
	Massenflussregler
	Partikelfilter
	(Flüssig-N ₂ -)Kühlfalle
	Dosierventil / Belüftungsventil
	Manuelles Ventil
	Pneumatisches Ventil
	Vakuummeter

E Wissenschaftlicher Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Nicolas Benedikt Markus Sobel
Geburtsdatum/-ort: 18. Oktober 1984 in Mainz
Staatsangehörigkeit: deutsch

Berufserfahrung

seit 03/2012 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter** des Eduard-Zintl-Instituts, Technische Universität Darmstadt
Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Forschergruppe FOR 1583)

09/2009–02/2012 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter** der Hochschule RheinMain, Wiesbaden
Projekt: Entwicklung und Test eines nanoskalig befüllten Metallhydrid-Wasserstoffspeichers
mit integrierter Füllstandssensorik und thermisch optimiertem Tankhüllendesign.
Gefördert durch das BMBF Programm FHprofUnt (2009), Förderkennzeichen 1775X09

Studium

03/2009–02/2012 **Master of Science Angewandte Physik**, Hochschule RheinMain
Thesis: Auslegung und Simulation eines thermisch optimierten Metallhydridtanks

09/2005–02/2009 **Bachelor of Science Physikalische Technik**, Fachhochschule Wiesbaden
Thesis: CFD Simulation einer Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle

Nicolas Sobel
Bodenheim, 17. Juli 2015